

**Cycloadditionen und Insertionsreaktionen  
des Fluorenyliden-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoborans  
und Versuche zur Darstellung von neuen  
Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen**

**Erwin Peter Mayer**

Disbui. München

1989







Cycloadditionen und Insertionsreaktionen  
des Fluorenyliden-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoborans  
und Versuche zur Darstellung  
von neuen Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungssystemen

Dissertation  
der  
Fakultät für Chemie und Pharmazie  
der  
Ludwig - Maximilians - Universität  
München

vorgelegt von  
Erwin Peter Mayer  
aus München

-----  
März 1989

1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

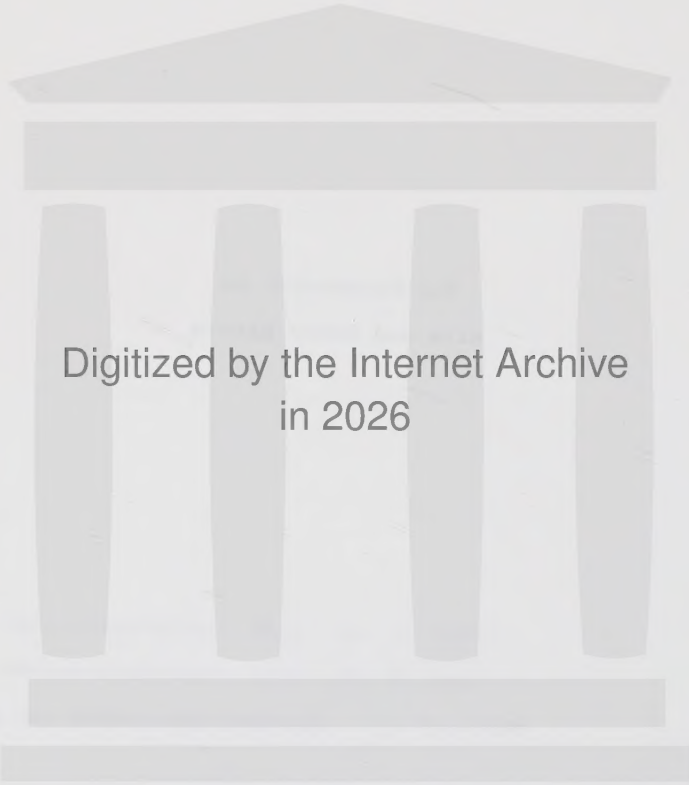
2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 17. Mai 1989

Die Optimisten glauben, daß wir  
in der besten aller Welten leben.  
Die Pessimisten fürchten es.

(Murphy's Gesetze)

Ein Dankeschön an  
Rita und meine Eltern



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41554821\\_0048](https://archive.org/details/IA41554821_0048)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Juli 1986 bis  
Dezember 1988 am Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-  
Maximilians-Universität München unter Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. H. Nöth danke ich für die Anregung zu dieser  
Arbeit und für großzügige wissenschaftliche und persönliche  
Unterstützung.



### Dank

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die zu dieser Arbeit mit beigetragen haben. Hervorzuheben sind darunter:

- alle ehemaligen und gegenwärtigen Mitglieder des Arbeitskreises für viele anregende und hilfreiche Diskussionen;
- Frau E. Holinski, Frau C. Freilinger und Herrn B. Arabschahi für die Zusammenarbeit im Rahmen ihrer Fortgeschrittenen-Praktika sowie Herrn M. Grahner für sein Mitwirken im Rahmen seiner Staatsexamens-Zulassungsarbeit;
- Frau M.Lösch für ihre Mitarbeit im letzten Vierteljahr.
- Frau U.Stara und Frau K.Jönke für die Aufnahme zahlloser NMR-Spektren;
- Den Herren H.Lenke und R.Klinger für die Durchführung der glastechnischen Arbeiten;
- den Herren G.Linti, D.Loderer und Prof.Dr.H.Nöth für die Durchführung der Röntgenstrukturanalysen.
- last, aber auf keinen Fall least Frau R. Wagner für die sorgfältige Anfertigung der Zeichnungen und das mühsame Korrekturlesen der Arbeit.



# Inhaltsverzeichnis

|                                                                       |    |
|-----------------------------------------------------------------------|----|
| A. Einleitung und Aufgabenstellung                                    | 1  |
| B. Beschreibung der Ergebnisse                                        | 4  |
| I. Reaktionen des Fluorenyliden-tetramethylpiperidinoborans           | 4  |
| 1. Cycloadditionsreaktionen                                           | 4  |
| 1.1. [2+2]-Cycloadditionen                                            | 6  |
| 1.1.1. Reaktionen mit Olefinen                                        | 8  |
| 1.1.2. Reaktionen mit Acetylenen                                      | 9  |
| 1.1.3. Reaktionen mit Nitrilen und Isonitrilen                        | 13 |
| 1.1.4. Reaktionen mit Nitroverbindungen                               | 20 |
| 1.1.5. Umsetzungen mit Phosphor-Element-<br>Mehrfachbindungssystemen  | 22 |
| 1.1.6. Umsetzungen mit Heteroallensystemen                            | 27 |
| 1.2. 1,3-Dipolare Cycloadditionen                                     | 33 |
| 1.2.1. Umsetzung mit einem Thiocarbonyl-Ylid                          | 35 |
| 1.2.2. Umsetzung mit einem Nitrilimin                                 | 36 |
| 1.2.3. Umsetzung mit einem Nitron                                     | 38 |
| 1.2.4. Umsetzung mit einem Nitriloxid                                 | 39 |
| 1.3. Diels-Alder-Reaktionen                                           | 40 |
| 1.3.1. Elektronenreiche Diene                                         | 41 |
| 1.3.2. Elektronenarme Diene                                           | 42 |
| 1.4. Umsetzungen mit höheren Homologen der Carbene                    | 43 |
| 2. Reaktionen mit protonenaktiven Verbindungen                        | 45 |
| 2.1. Insertion in O-H-Bindungen                                       | 45 |
| 2.2. Insertion in N-H-Bindungen                                       | 48 |
| 2.3. Reaktionen mit Säureamid-, Aminosäure- und<br>Harnstoffderivaten | 49 |
| 2.4. Sonstige Umsetzungen mit protonenaktiven Verbindungen            | 52 |

|                                                                                                       |                                                                                                    |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.                                                                                                    | Reaktionen mit Elementen                                                                           | 53  |
| 3.1.                                                                                                  | Addition von Halogenen                                                                             | 53  |
| 3.2.                                                                                                  | Umsetzungen mit Chalkogenen                                                                        | 55  |
| 3.2.1.                                                                                                | Umsetzung mit Sauerstoff                                                                           | 55  |
| 3.2.2.                                                                                                | Umsetzung mit Schwefel                                                                             | 56  |
| 3.3.                                                                                                  | Umsetzung mit weißem Phosphor                                                                      | 57  |
| 3.4.                                                                                                  | Reaktion mit Wasserstoff                                                                           | 57  |
| Zusammenfassung zu Teil I.: Reaktionen des Fluorenyliden-<br>tetramethylpiperidinoborans              |                                                                                                    | 58  |
| II. Versuche zur Darstellung neuer Bor-Kohlenstoff-<br>Doppelbindungssysteme                          |                                                                                                    | 60  |
| 1.                                                                                                    | Darstellungsversuche von Molekülen mit Sauerstoff-<br>substituierter Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung | 61  |
| 1.1.                                                                                                  | Darstellung von sperrigen Alkoxi- und Aryloxi-<br>dihalogenboranen                                 | 62  |
| 1.2.                                                                                                  | Darstellung von Alkyl-(aryloxi)-chlorboranen                                                       | 66  |
| 1.3.                                                                                                  | Aufbau von eliminierungsfähigen Vorstufen auf<br>umgekehrtem Syntheseweg                           | 67  |
| 1.4.                                                                                                  | Eliminierungsversuche                                                                              | 77  |
| 2.                                                                                                    | Versuche zur Darstellung eines<br>Bis(methylen)borat-Anions                                        | 88  |
| Zusammenfassung zu Teil II.: Versuche zur Darstellung neuer Bor-<br>Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme |                                                                                                    | 82  |
| C. Experimenteller Teil                                                                               |                                                                                                    | 94  |
| Versuche zu Teil I.                                                                                   |                                                                                                    | 98  |
| Versuche zu Teil II.                                                                                  |                                                                                                    | 146 |
| .Experimentelles zu den Röntgenstrukturanalysen                                                       |                                                                                                    | 174 |

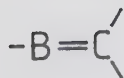
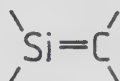
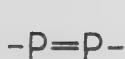
## Liste der verwendeten Abkürzungen

|                 |                                                |
|-----------------|------------------------------------------------|
| Abb.            | Abbildung                                      |
| R, R'           | Alkyl, Aryl                                    |
| X, Y            | funktionelle Reste                             |
| Me              | Methyl                                         |
| Et              | Ethyl                                          |
| <sup>i</sup> Pr | iso-Propyl                                     |
| <sup>n</sup> Bu | n-Butyl                                        |
| <sup>t</sup> Bu | tert.-Butyl                                    |
| Ph              | Phenyl                                         |
| tmp             | 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin(o)                |
| TMEDA           | 1,2-Bis(dimethylamino)ethan                    |
| ÖV              | Ölpumpenvakuum ( $10^{-2}$ bis $10^{-3}$ Torr) |
| LM              | Lösungsmittel                                  |
| h               | Stunden                                        |
| s               | Singulett                                      |
| d               | Dublett                                        |
| t               | Triplett                                       |
| q               | Quartett                                       |
| m               | Multiplett                                     |
| br.             | breit                                          |
| NMR             | Kernresonanzspektrum                           |
| h $\frac{1}{2}$ | Halbhöhenbreite                                |
| IR              | Infrarotspektrum                               |
| MS              | Massenspektrum                                 |
| m/e             | Masse/Ladung                                   |
| Sdp.            | Siedepunkt                                     |
| Schmp.          | Schmelzpunkt                                   |
| Zers.           | Zersetzung                                     |



## A. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

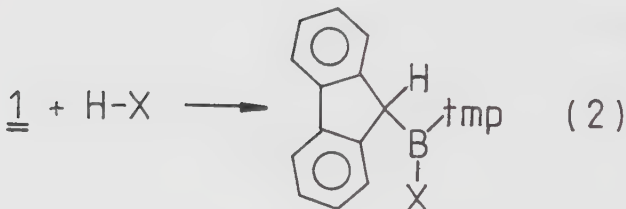
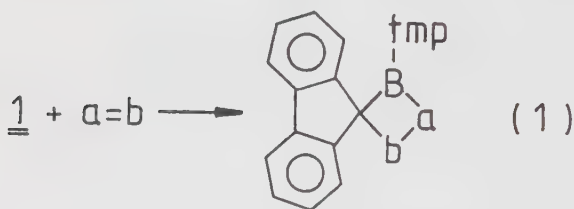
Die letzten Jahre brachten eine stürmische Entwicklung der Chemie der Hauptgruppenelemente mit sich, wobei Verbindungen mit niedrigen Koordinationszahlen besonders im Vordergrund standen. Hervorzuheben sind dabei Verbindungen mit Mehrfachbindungssystemen, deren Isolierung durch kinetische Stabilisierung, resultierend aus sterischer Hinderung und elektronischer Absättigung, gelang. Zu den prominentesten Vertretern sind dabei die Diphosphene<sup>1</sup>, die Silaethene<sup>2</sup>, die Phosphaalkyne<sup>3</sup>, aber auch die Iminoborane<sup>4</sup> und die Methylenborane<sup>5</sup> zu zählen (Abb.1):



Hervorstechendstes Merkmal der Chemie dieser Verbindungen ist die Tendenz zur Erhöhung der Koordinationszahl, zum Beispiel durch Additionsreaktion. Dabei kann am Reaktionspartner des Mehrfachbindungssystems eine  $\sigma$ -Bindung geöffnet werden, wobei man von Insertionsreaktionen spricht. Es kann sich im Zuge der Reaktion aber

auch eine  $\pi$ -Bindung am Reaktionspartner öffnen, wobei das Produkt ein Kettenmolekül oder ein Ringsystem ist. Man spricht in diesen Fällen von Polymerisation oder von Cycloaddition.

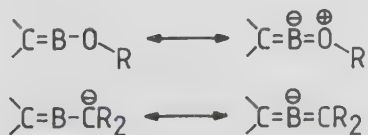
1985 wurde erstmalig von der Synthese eines stabilen molekularen Vertreters mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungssystem an zweifachkoordiniertem Bor berichtet, das Fluorenyliden-2,2,6,6-tetramethylpiperidinoboran 1<sup>5a</sup>. Seitdem wurde die Chemie dieses Moleküls eingehend untersucht, wobei Insertionsreaktionen in Element-Halogen-Bindungen<sup>5a, 6, 7</sup> und Cycloadditionen<sup>5a, 8</sup> im Vordergrund standen. Ein Thema dieser Arbeit war die Fortsetzung der Untersuchung von Cycloadditionsreaktionen und Insertionsreaktionen an 1, insbesondere mit protonenaktiven Verbindungen.



Da die Synthese des ersten stabilen Vertreters der Klasse der Methylenborane eine rasche Entwicklung auf diesem Gebiet auslöste<sup>5 b, c, d, 6</sup>, war ein weiteres Ziel dieser Arbeit die Synthese neuer Systeme mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung. Als Syntheseeziele wurden Methylenborane mit Sauerstoffs substituenten oder Kohlenstoffrest gewählt, wobei im ersteren Fall Neutalmoleküle, im zweiten Beispiel anionische Systeme resultieren sollten:



In beiden Fällen wird das Elektronendefizit am Bor durch  $\pi$ -Rückbindung des Substituenten zum Bor abgebaut.



## B. BESCHREIBUNG DER ERGEBNISSE

### I. Reaktionen des Fluorenyliden-tetramethylpiperidinoborans

#### 1. Cycloadditionsreaktionen

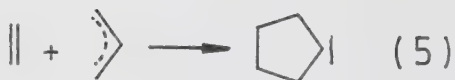
Man unterscheidet bei Cycloadditionen mehrere Typen gemäß der dabei beteiligten ungesättigten Systeme. Die wichtigsten sind dabei die Carben- oder Carbenanaloge Reaktion an Olefine<sup>9</sup> zu dreigliedrigen Ringen:



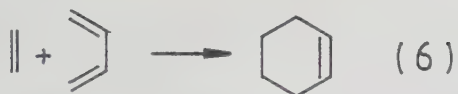
Die [2+2]-Cycloaddition<sup>10</sup>:



Die [1,3]-dipolare Cycloaddition<sup>11</sup>:



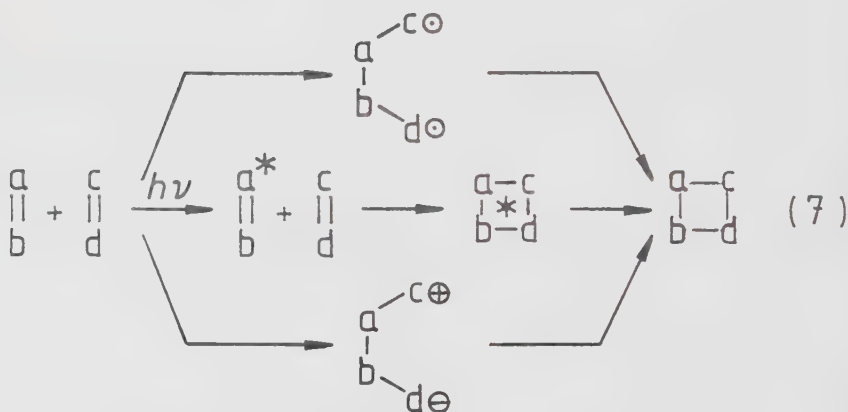
Die Diels-Alder-Reaktion<sup>1 2</sup>:



Die Woodward-Hoffmann-Regeln des Erhalts der Orbitalsymmetrie<sup>1 3</sup> sagen für Reaktionen unter Beteiligung von  $(4n+2)$ - $\pi$ -Elektronen einen konzertierten Ablauf in suprafacialer Stereochemie voraus, so daß dies die Reaktionen sind, deren Ablauf unter normalen Bedingungen am wahrscheinlichsten ist.

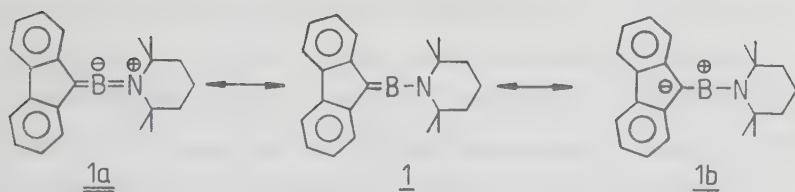
### 1.1. [2+2]-Cycloadditionen

[2+2]-Cycloadditionen gehören dem elektronischen Typ  $(4n+4)$  an ( $n=0$ ), für den die Prinzipien der Orbitalsymmetrie keinen konzertierten Ablauf vorhersagen<sup>13</sup>. Wenn die Reaktion, ausgehend von zwei 2-Elektronen-Komponenten, trotzdem zum Vierring führen soll, muß entweder photochemische Reaktionsführung gewählt werden, wobei Orbitale anderer Symmetrieeigenschaften die Rolle der Grenzorbitale übernehmen, oder es muß ein mehrstufiger Mechanismus vorliegen, wobei die Zwischenstufe biradikalischen<sup>14</sup> oder zwitterionischen Charakter<sup>15</sup> besitzen kann.



Da das Fluorenylidetetramethylpiperidinoboran 1 als reaktives Strukturelement die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung enthält, ist zu prüfen, ob sie sich analog zu organischen Doppelbindungssystemen verhält. Eine Störung des olefinischen Verhaltens ist sowohl aus

den die Doppelbindung bildenden Atomen als auch aus den zusätzliche Polarität induzierende Substituenten des Moleküls zu erwarten, die man mit Hilfe folgender mesomerer Grenzstrukturen beschreiben kann:



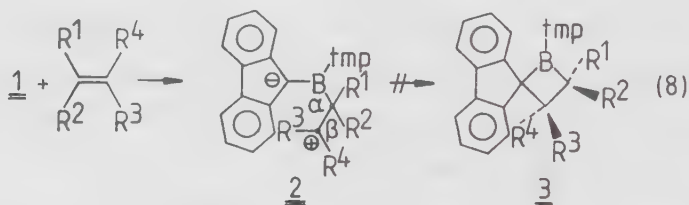
1a gibt mit seiner linearen, Allen-analogen Geometrie die tatsächliche Struktur, den räumlichen Bau und den Grundzustand des Moleküls, in dem die Substituenten am Kohlenstoff und am Stickstoff praktisch orthogonal zueinander stehen<sup>5a</sup>, wieder. Beide Bindungen des Allen-Gerüsts sind gegenüber Einfachbindungen deutlich verkürzt und zeigen damit den Mehrfachbindungscharakter an. Die Reaktivität des Moleküls wird besser durch 1b beschrieben, welches aufgrund der positiven Ladung, aber auch aufgrund der Sextettstruktur bei ladungsfreier Formulierung beträchtliche Electrophilie am Bor zeigen sollte.

Diese starke Polarisierung stellt die Bedeutung des Ergebnisses der Betrachtung mit den Mitteln der Orbitalsymmetrie, die die Bildung des Vierrings als ungünstige Reaktion für Olefine vorher-sagt, zumindest in Frage, da 1 als hochpolarem System andere Reaktionswege sicher offenstehen. Dies konnte bereits in früheren Untersuchungen<sup>9</sup> gezeigt werden und sollte nun auf die Anwendungs-breite hin geprüft werden.

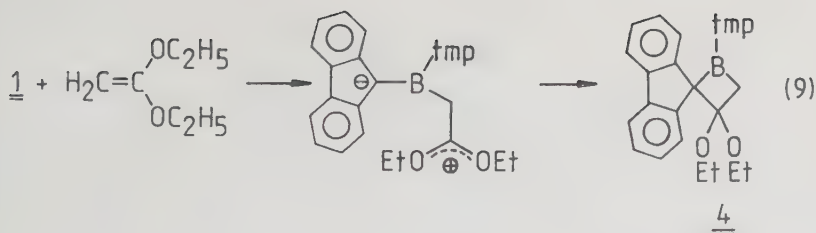
### 1.1.1. Reaktionen mit Olefinen<sup>16</sup>

Nimmt man die gemäß 1b aufgezeigte Polarisierung des Doppelbindungssystems des Fluorenyliden-2,2,6,6-tetramethylpiperidino-borans als richtig an, so sollte eine formale [2+2]-Cycloaddition von 1 über einen zwitterionischen Zustand ablaufen, in dem die Electrophilie des Bors kompensiert und die positive Partialladung möglichst stark delokalisiert ist.

Die Zwischenstufe 2 kann umso besser stabilisiert werden, je besser die Donoreigenschaften der Substituenten in  $\beta$ -Position sind, so daß besonders von elektronenreichen Olefinen Reaktionen mit 1 zu erwarten sind. Tatsächlich ist die Polarität des Reaktionspartners entscheidend für den Ablauf: während Alkene, deren Substitution keine oder nur geringe Polarität der Doppelbindung erzeugen, sowie das stark winkelgespannte (E)-Cycloocten, nicht oder nur sehr langsam mit 1 reagieren, addiert sich das Ketenacetal 1,1-Bis(ethoxy)ethen<sup>17</sup> glatt zum Boretan 4:



| R <sup>1</sup>   | R <sup>3</sup>                     | R <sup>2</sup>                     | R <sup>4</sup>     |           |
|------------------|------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-----------|
| H                | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> - |                                    | H                  | <u>3a</u> |
| H                | H                                  | -(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> - |                    | <u>3b</u> |
| H                | H                                  | H                                  | OE†                | <u>3c</u> |
| H                | OSiMe <sub>3</sub>                 | OSiMe <sub>3</sub>                 | OSiMe <sub>3</sub> | <u>3d</u> |
| CH <sub>3</sub>  | H                                  | CH <sub>3</sub>                    | NMe <sub>2</sub>   | <u>3e</u> |
| NMe <sub>2</sub> | NMe <sub>2</sub>                   | NMe <sub>2</sub>                   | NMe <sub>2</sub>   | <u>3f</u> |

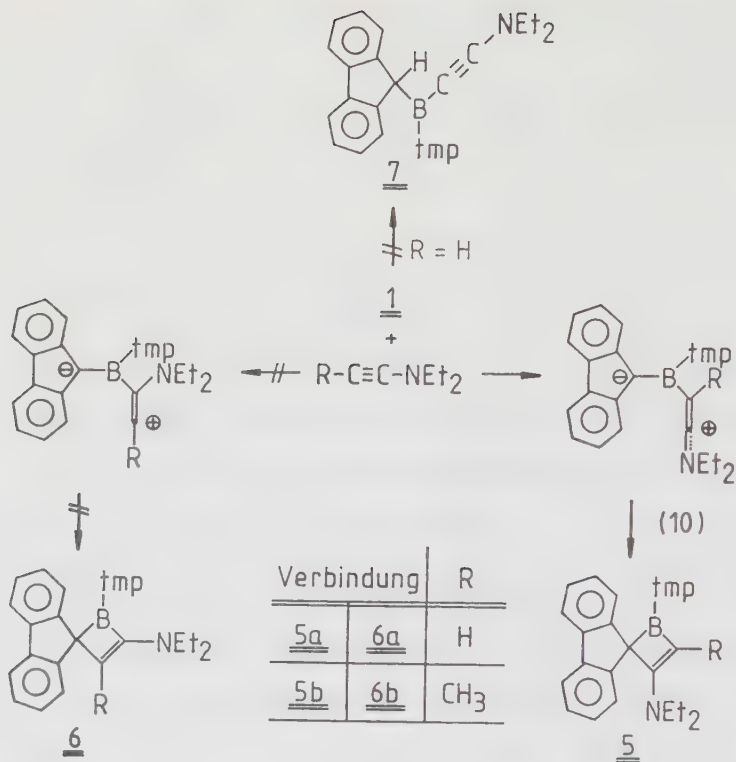


Das ist das bisher einzige Beispiel für die Cycloaddition eines Alkens an 1 zum entsprechenden Boretan; selbst das extrem elektronenreiche Tetrakis(dimethylamino)ethen vermag sich nicht an 1 zu addieren, so daß eindeutig die Polarität das entscheidende Kriterium für die Reaktivität gegenüber 1 ist.

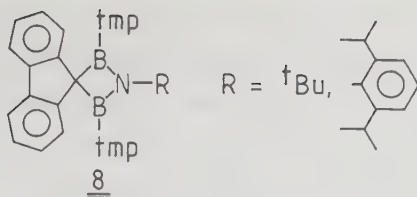
Die beiden Protonen am Boretan-Ring liefern im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal, obwohl der Vierring wahrscheinlich gefaltet ist und damit Anlaß zu Anisochronie gäbe. Die Schwingung des Boretan-Rings ist jedoch ein schneller Prozeß, so daß die beiden Protonen im zeitlichen Mittel in identische Lagen kommen und deshalb nur ein Signal beobachtet werden kann.

### 1.1.2. Reaktionen mit Acetylenen<sup>16</sup>

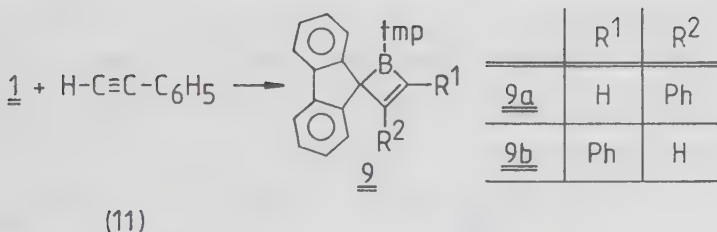
Für Acetylene besteht ebenfalls die Möglichkeit zur Addition an 1, wobei ungesättigte Vierringe entstehen. Mit Diethylaminoethin<sup>18</sup> und 1-Diethylaminopropin(1) entstehen die beiden 3-Diethylamino-(1,2)dihydrodiborete 5a und 5b<sup>18</sup>; die alternativ dazu mögliche Cycloaddition in umgekehrter Orientierung zu den jeweiligen Isomeren 6a und 6b und die Insertion in die acetylenische C-H-Bindung zu 7 werden nicht beobachtet. Die hohe Stereoselektivität der Produktbildung resultiert aus der unterschiedlichen Stabilisierung, die bei Betrachtung der zu durchlaufenden zwitterionischen Zwischenstufe offenbar wird:



Während bei Angriff des 1-C-Atoms am Bor in 1 die positive Partialladung nur schwach durch das Proton oder die Methylgruppe als Substituenten stabilisiert wird, trägt bei Primärangriff am Kohlenstoffatom C-2 die Diethylaminogruppe beträchtlich zur Delokalisierung bei. Diese Reaktion zeigt in besonderem Maße die enge Verwandtschaft zwischen Inaminen und den isoelektronischen Aminoiminoboranen, die wie bereits früher gezeigt<sup>8, 19</sup>, mit 1 unter Cycloaddition zu (2,1,3)-Azadiboretidinen 8 reagieren.



Phenylacetylen addiert sich dagegen an 1 zu einem der beiden Isomeren 9a oder 9b.

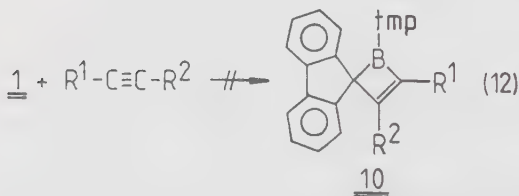


Die spektroskopischen Eigenschaften gestatten keine eindeutige Unterscheidung zwischen den beiden denkbaren Produkte 9a und 9b, doch macht der sterische Anspruch des Phenylsubstituenten und seine Wechselwirkung zum benachbarten Tetramethylpiperidino-Substituenten in 9b die Bildung von 9a wahrscheinlicher.

Die Reaktion zwischen 1 und Trimethylsilylethin<sup>20</sup> ist langsam und entspricht damit dem bereits früher<sup>5a</sup> beschriebenen Reaktionsverlauf zwischen 1 und tert.-Butylethin. Diese beiden Acetylene ähneln sich auch bezüglich des sterischen Anspruchs; die Trimethylsilyl-Gruppierung sollte die acetylenische Dreifachbindung polarer machen. In keinem der beiden Fälle gelang die Isolierung eines reinen Produkts.

Ethin selbst, das sterisch am wenigsten belastete Acetylen, zeigt keine Tendenz zur Addition an 1, insbesondere, da der niedrige Siedepunkt in diesem Fall die Anwendung drastischer Reaktionsbedingungen verbietet.

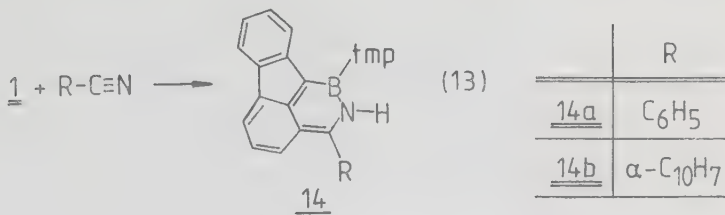
Ein weiterer Hinweis auf die Bedeutung der Polarität des Reaktionspartners von 1 ist das Ausbleiben einer Reaktion zwischen 1 und dem elektronenreichen, aber unpolaren Bis(diethylamino)ethin<sup>21</sup>:



|            | R <sup>1</sup>   | R <sup>2</sup>    |
|------------|------------------|-------------------|
| <u>10a</u> | H                | H                 |
| <u>10b</u> | H                | CMe <sub>3</sub>  |
| <u>10c</u> | H                | SiMe <sub>3</sub> |
| <u>10d</u> | NEt <sub>2</sub> | NEt <sub>2</sub>  |

### 1.1.3. Reaktionen mit Nitrilen und Isonitrilen

Wie bereits früher untersucht<sup>9</sup>, ergibt 1 mit aromatischen Nitrilen die 1,2-Borazafluoranthene 14a und 14b:

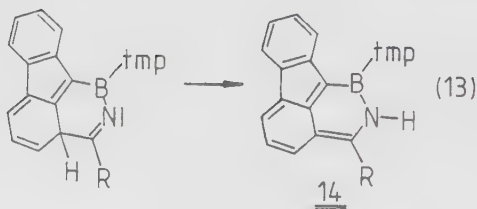
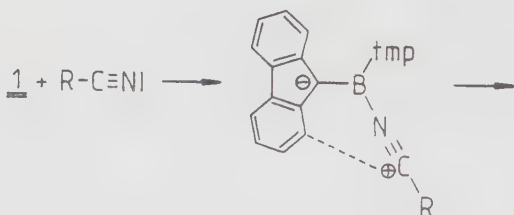


Diese Produkte zeichnen sich besonders durch ihre intensiv rote Färbung und die N-H-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} \approx 3300 \text{ cm}^{-1}$  aus. Die hohe Triebkraft dieses Reaktionstyps wurde hier durch Umsetzungen mit anderen Nitrilverbindungen unterstrichen und erweitert.

Beim Acetonitril steht die Bildung des Fluoranthens-Systems zur Reaktion als C-H-acide Verbindung in Konkurrenz, doch wird nur die Bildung des Heterocyclus beobachtet.

Beim Acrylnitril und Dicyanketen-ethylenacetal<sup>22</sup> konkurriert die Addition an die Nitrilgruppe mit der Addition an die durch Substituenten stark polarisierte olefinische Einheit. Doch auch hier findet man nur die Reaktion an der polareren Nitrileinheit zu 14c-14e, die zwar nicht vollständig rein anfielen, aber dennoch an der roten Färbung und der charakteristischen N-H-Valenzschwingung erkannt werden konnten.

Der Reaktionsablauf beinhaltet vermutlich die Addition des Nitril-Stickstoffs an das electrophile Bor in 1, gefolgt von der Bildung des sechsgliedrigen Rings. Im letzten Schritt wandert das Proton an den Stickstoff<sup>8</sup>. Dieser Reaktionsschritt ist zwar Orbital-symmetrie-verboten, doch ist ein mehrstufiger Ablauf über Deprotonierung und Reprotonierung unter Katalyse von überschüssigem Nitril oder anderen basischen Zentren ohnehin wahrscheinlicher.

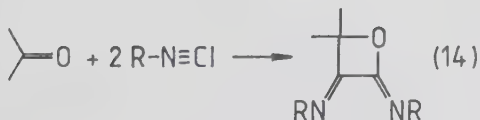


|            | R                                |
|------------|----------------------------------|
| <u>14a</u> | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>    |
| <u>14b</u> | α-C <sub>10</sub> H <sub>7</sub> |
| <u>14c</u> | CH <sub>3</sub>                  |
| <u>14d</u> | CH <sub>2</sub> =CH              |
| <u>14e</u> |                                  |

Die Isomeren der Nitrile, bei denen der Substituent am Stickstoff gebunden ist, sind entweder mit carbenartigem Kohlenstoff oder zwitterionisch zu formulieren:



Beide Formulierungsmöglichkeiten geben der hohen Reaktivität der Isonitrile Ausdruck. Besonderes Augenmerk verdienen die  $\alpha$ -Additionen dieser Verbindungen; etwa gemäß (14)<sup>23</sup>:



Die Reaktion zwischen 1 und tert.-Butylisonitril verläuft schnell und liefert 15 als einen gelben Feststoff, der gemäß  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren drei verschiedene tert.-Butylgruppen enthält, und im IR-Spektrum eine intensive Bande bei  $\tilde{\nu} = 2005\text{cm}^{-1}$  und eine schwächere bei  $1620\text{cm}^{-1}$  aufweist. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei  $\delta = 35.5$  ( $h\nu = 630\text{Hz}$ ) und belegt damit, daß in 15 ein Stickstoff am Bor gebunden sein muß.

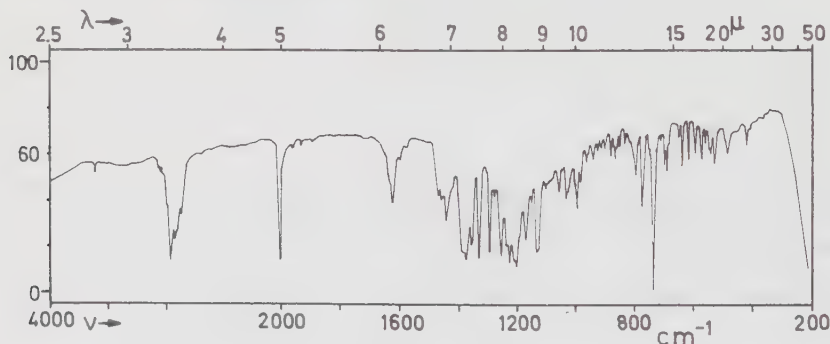


Abb.1: IR-Spektrum von 15

Die Röntgenstrukturanalyse ergab ein 1,2-Azaborolidin-Derivat mit exocyclischer Ketenimin-Gruppierung in 5-Position und einer Ketimin-Funktion in 3-Stellung als Produkt einer Reaktion zwischen einem Äquivalent 1 und drei Molekülen Isonitril. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von 15 werden in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben:

Tab.1: Ausgewählte Bindungslängen von 15 [pm]

|         |          |
|---------|----------|
| N1-B2   | 142.7(6) |
| N1-C5   | 143.1(5) |
| B2-N10  | 145.7(5) |
| B2-C3   | 159.9(6) |
| C3-C4   | 155.5(5) |
| C4-C5   | 153.1(6) |
| C3-N20  | 129.2(6) |
| C5-C37  | 132.4(6) |
| C37-N38 | 122.9(7) |

Tab.2: Ausgewählte Bindungswinkel von 15 [°]

|            |          |
|------------|----------|
| B2-N1-C5   | 109.4(3) |
| C5-N1-C6   | 117.6(3) |
| B2-N1-C6   | 132.9(3) |
| N1-B2-N10  | 127.2(4) |
| N1-B2-C3   | 105.5(3) |
| C3-B2-N10  | 127.1(4) |
| C3-C4-C5   | 99.8(3)  |
| C4-C5-C1   | 111.4(3) |
| B2-C3-C4   | 107.4(3) |
| C5-C37-N38 | 169.0(6) |

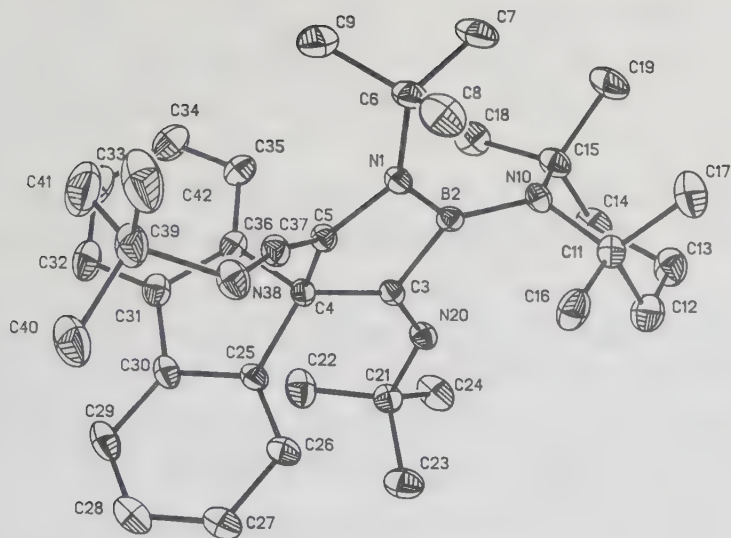


Abb.2: ORTEP-Plot von 15

Der Azaborolidin-Ring in 15 besitzt, wie der ORTEP-Plot in Abb.2 zeigt, "envelope"-Konformation, wobei der Ketenimin-Kohlenstoff C5 die Spitze des Umschlags darstellt. Die Ebenen, festgelegt durch C2, C3 und C4 bzw. N1, B2 und C3 sind mit einem Zwischenwinkel von nur  $2.3^\circ$  nahezu parallel angeordnet. C5 liegt mit 32 bzw. 40pm deutlich außerhalb dieser Ebenen. An diesem Atom findet sich mit  $111.4(3)^\circ$  der größte Innenwinkel im Fünfring-System, dessen Winkelsumme mit  $533.5^\circ$  deutlich unter dem Wert eines planaren Fünfecks liegt. Das Bor und der Fünfring-Stickstoff sind mit einer Winkelsumme von  $359.9^\circ$  planar. Der Bor-Stickstoff-Abstand im Azaborolidin-Ring weist mit  $142.7(6)\text{pm}$  auf (BN)- $\pi$ -Bindungsanteil hin. Die exocyclische Bor-Stickstoff-Bindung zum Tetramethyl-

piperidino-Stickstoff ist mit 145.7(5)pm deutlich länger, der Winkel zwischen der aus N1, B2 und C3 gebildeten Ebene und der durch N10, C11 und C15 festgelegten Ebene beträgt 83.7° und zeigt die praktisch orthogonale Einstellung der Tetramethylpiperidino-Gruppe zur Bindungsebene des Bors an. Auch der nahezu vollständig planare Fluoren-Ring steht mit einem Zwischenwinkel von 87.8° auf der durch C3, C4 und C5 festgelegten Ebene praktisch senkrecht.

Interessantestes Element der Molekülstruktur von 15 ist die aus C5, C37 und N38 gebildete Ketenimin-Einheit. Sie weicht mit einem Winkel von 169.0(6)° am C37 noch stärker von der Linearität ab als Vergleichsverbindung A<sup>7</sup>, mit einem CCN-Winkel von 173°.



Der in A mit 117pm sehr kurze Abstand zwischen Kohlenstoff und Stickstoff der Ketenimin-Gruppe wurde im Sinne der Beteiligung der Grenzstruktur A' und hohem Dreifachbindungsanteil interpretiert. Der in 15 gefundene Abstand zwischen C37 und N38 ist mit 122.9(7)pm deutlich länger, so daß dieser Bindung geringerer Dreifachbindungscharakter zugeschrieben werden muß. Das ist verständlich, da die negative Ladung nicht wie in A durch den mesomer ziehenden Einfluß der beiden SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Gruppen stabilisiert ist. Der Abstand liegt jedoch noch deutlich niedriger als der Abstand zwischen C3 und N20 in der Ketimin-Einheit in 15 mit 129.2(9)pm.

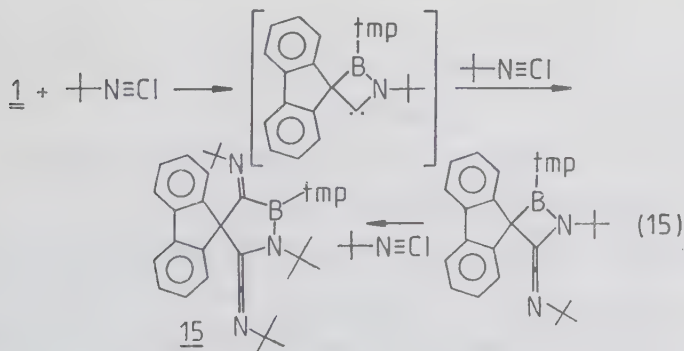
Der Abstand zwischen C5 und C37 in der Ketenimin-Gruppe ist mit 132.4(6)pm typisch für eine C=C-Doppelbindung und deutlich kürzer

als in Verbindung A, deren Wert von 136pm wiederum als Hinweis auf die Bedeutung der Grenzstruktur A' interpretiert wurde.

Der Valenzwinkel am Ketenimin-Stickstoff ist mit  $124.4(5)^\circ$  ungleich "spitzer" als in A, wo  $144^\circ$  ermittelt wurden.

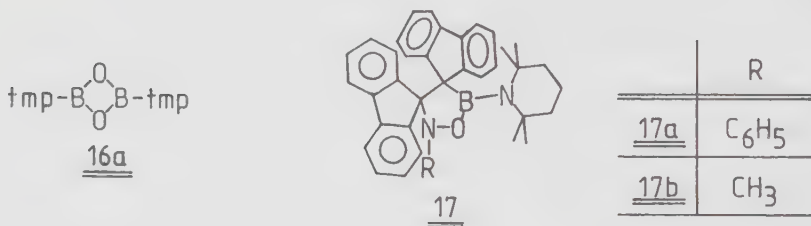
Die IR-Absorption bei  $\tilde{\nu} = 2005\text{cm}^{-1}$  wird der Ketenimin-Gruppierung zugeschrieben<sup>24</sup>. Weitere charakteristische Daten für Verbindung 15 sind die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 191.9$ , typisch für das zentrale Kohlenstoffatom<sup>25</sup> und  $\delta = 97.8$  für den terminalen Kohlenstoff der Ketenimin-Einheit.

Ein wahrscheinlicher Reaktionsablauf führt über eine [2+2]-Cycloaddition, bei der der Stickstoff aufgrund der Hart-Hart-Wechselwirkung der bevorzugte Bindungspartner des Bors ist. Der zweibindige, carbenartige Kohlenstoff reagiert mit einem weiteren Äquivalent Isonitril unter Ausbildung der exocyclischen Ketenimin-Funktion. Im letzten Schritt insertiert eine dritte Isonitril-Einheit in die Bor-Kohlenstoff- $\sigma$ -Bindung, wobei die Ketimin-Gruppe von 15 gebildet wurde.



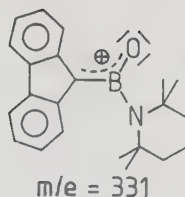
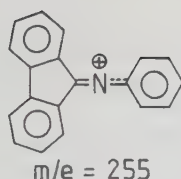
#### 1.1.4. Reaktionen mit Nitroverbindungen

Nitroverbindungen sind zwar untypisch als Reaktionspartner in Cycloadditionen, doch enthalten sie die polare Stickstoff-Sauerstoff-Doppelbindung, die aufgrund der Oxophilie des Bors mit 1 reagieren könnte. Mit Nitrobenzol wurden auch bei Umsetzung mit einem Überschuß der Nitrokomponente eine Reaktion zwischen zwei Molekülen 1 und einem Molekül Nitrobenzol erhalten, wobei zwei Produkte anfallen. Eines ist das bekannte<sup>9a</sup> 1,3,2,4-Dioxadiboretan 16a mit der charakteristischen <sup>11</sup>B-NMR-chemischen Verschiebung von  $\delta = 28.0$ . Daneben findet sich das 2,1,3-Oxa-azaborolidin-Derivat 17a mit  $\delta = 35.6$ .



Die Strukturzuweisung stützt sich neben der <sup>11</sup>B-NMR-chemischen Verschiebung noch auf folgende Daten:

- Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum erkennt man ein Verhältnis zwischen Fluoren-, Phenyl- und Tetramethylpiperidino-Rest von 2:1:1.
- Das Massenspektrum zeigt das Molekülion als intensives Fragment (im 15eV-Spektrum sogar als Basispeak) für  $m/e = 586$  (berechnete Molmasse: 586.60). Daneben finden sich als weitere intensive Bruchstücke  $m/e = 331$ , 316 und 191, die Sauerstoff am Bor tragen, und  $m/e = 255$ , in dem die Phenyliminogruppe am Fluoren gebunden ist.



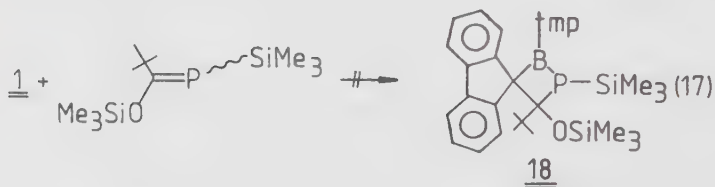
Im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erkennt man ein Signal eines Bor-gebundenen vom Fluoren stammenden C-9-Atom bei  $\delta \approx 65$  (breit) und ein scharfes Signal bei  $\delta = 86.17$ , das der C-9-Position eines anderen Fluorenyl-Restes zugeordnet werden muß. Folglich müssen zwei chemisch und magnetisch nicht äquivalente Fluoren-Reste im Produkt vorhanden sein.

Die Umsetzung zwischen 1 und Nitromethan scheint in gleicher Weise abzulaufen, wie das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit Signalen bei  $\delta = 35.6$  und  $28.3$  anzeigt, doch deutet das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum auf eine Rotationshinderung um die Bor-Stickstoff-Bindung zum Tetramethylpiperidin hin, da das Signal der Methylgruppen deutlich verbreitert erscheint.

### 1.1.5. Umsetzungen mit Phosphor-Element-Mehrfachbindungssystemen

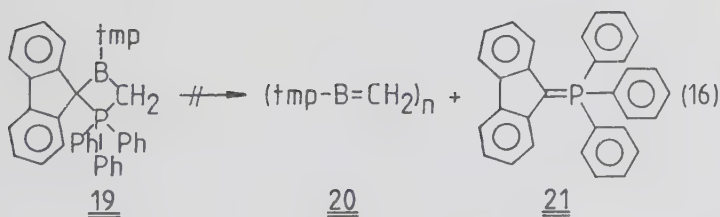
Mehrfachbindungssysteme des Phosphors wurden intensiv untersucht, wobei besonders die bereits eingangs erwähnten Phosphaalkine<sup>3</sup> und Diphosphene<sup>1</sup> in jüngster Vergangenheit im Mittelpunkt des Interesses standen. Es war deshalb bereits früher versucht worden, die Phosphaalkine als die höheren Homologen der Nitrile mit 1 umzusetzen<sup>8</sup>, doch gehen diese beiden Moleküle offenbar keine Reaktion miteinander ein. Deshalb sollten andere Doppelbindungssysteme des Phosphors bezüglich ihres Verhaltens gegenüber 1 untersucht werden, die möglicherweise höhere Affinität zum Bor besitzen.

Phosphaalkene sind sehr leicht in polarer Substitution darstellbar<sup>26</sup>, und deshalb ist eine Reaktion mit 1 wahrscheinlicher als beim Phosphaalkin. Die Cycloaddition zum 1,2-Phosphaboretan 18 findet aber nicht statt:

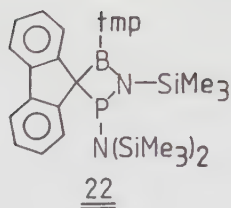


Als Gründe dafür können die große sterische Belastung durch die Substituenten am Phosphaalken oder die geringe thermodynamische Stabilität der Bor-Phosphor-Bindung gewertet werden<sup>27</sup>.

Phosphor-Ylide sind die Phosphorverbindungen mit der größten synthetischen Bedeutung in der Organischen Chemie<sup>28</sup>. Die Reaktion zwischen Carbonylverbindungen und Phosphor-Yliden ist eine der effizientesten regioselektiven Olefinsynthesen. In Phosphor-Yliden liegt die Phosphor-Kohlenstoff-Doppelbindung in anderer Polarisierung vor als bei Phosphaalkenen, bei denen es sich um Carbonsäurederivate mit positiviertem Kohlenstoff handelt. Die Umsetzung zwischen 1 und Triphenylmethylenphosphoran ermöglicht aber weder den Erhalt eines Cycloaddukts noch den Nachweis der Cycloreversionsprodukte.

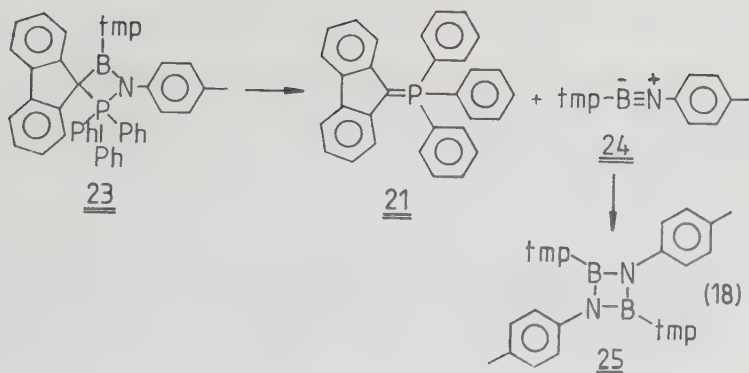


Als nächstes Beispiel wurde ein Aminoiminophosphan<sup>29</sup> gewählt, dessen Phosphor-Stickstoff-Doppelbindung erheblich polarer sein sollte. Doch auch in diesem Fall führte die Umsetzung nicht zum Cycloaddukt 22.

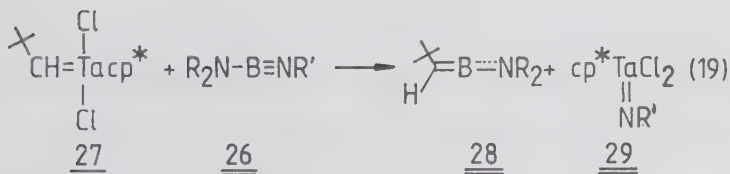


Der Grund für das Scheitern der Reaktion ist möglicherweise der große Raumanspruch der Substituenten am Amino- und Imino-Stickstoff.

Als letzter Vertreter aus der Klasse der Phosphor-Element-Mehrfachbindungssysteme wurde ein Phosphinimin<sup>30</sup> mit 1 umgesetzt. Wiederum handelt es sich um eine Verbindung mit tetrakoordiniertem Phosphor. Im Unterschied zu den Kohlenstoff-Analoga, den Phosphor-Yliden, fanden Phosphinimine kaum Beachtung in der Literatur. Die Reaktion zwischen 1 und Triphenyl-N-para-Tolylphosphinimin liefert in guter Ausbeute das Phosphor-Ylid Triphenyl-Fluorenyliden-Phosphoran 21<sup>31</sup>; das Cycloaddukt 23 läßt sich im Reaktionsgemisch nicht nachweisen. Als zweites Produkt muß bei der Cycloreversion das Amino-Tolyliminoboran 24 entstanden sein, dessen sterische Abschirmung nicht groß genug ist, um es als Monomer zu isolieren und somit vermutlich zum 1,3,2,4-Diazadiboretidin 25 dimerisiert<sup>32</sup>. Das <sup>11</sup>B-NMR-Signal der Lösung bei  $\delta = 40$  wäre mit dieser Annahme problemlos vereinbar.



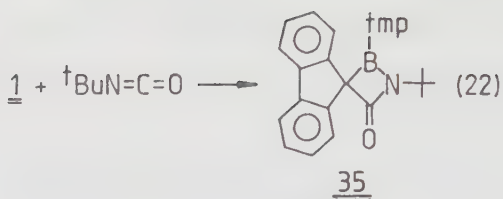
Es gelang aber nicht, 25 in Substanz zu isolieren, doch ist die Cycloreversion mit der Bildung des Phosphor-Ylids 21 eindeutig nachgewiesen. Die von PAETZOLD und MANNERS<sup>33</sup> beschriebene Metathesereaktion zwischen Iminoboran 26 und dem Tantal-Carben-Komplex 27 führt zu 28 mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung, so daß man sich vorstellen könnte, eine analoge Reaktion zwischen Aminoimino-boranen und Phosphor-Yliden ebenfalls zur Synthese neuer Methylenborane zu nutzen:



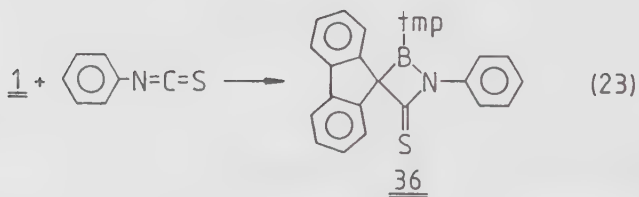
Wie die hier durchgeführte Reaktion zwischen 1 und dem Phosphinimin jedoch zeigt, liegt das Gleichgewicht in diesem System auf der Seite von Phosphor-Ylid und Iminoboran und zeigt damit eindeutig die große Triebkraft der Ausbildung der Bor-Stickstoff-Bindung.



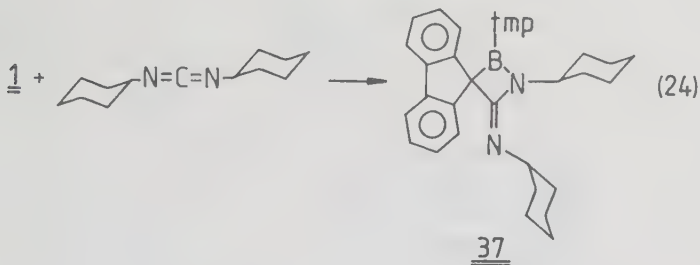




Die höheren Homologen, die Senföle mit der SCN-Gruppierung, sollten aus thermodynamischen Gründen mit 1 unter Öffnung der C=N-Doppelbindung zu 36 reagieren, was auch tatsächlich beobachtet wird. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigt nur ein Signal bei  $\delta = 36.4$ , das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des Thioamid-Kohlenstoffs liegt bei  $\delta = 218.07$  und zeigt damit deutlich die intakte C=S-Doppelbindung in 36 an.

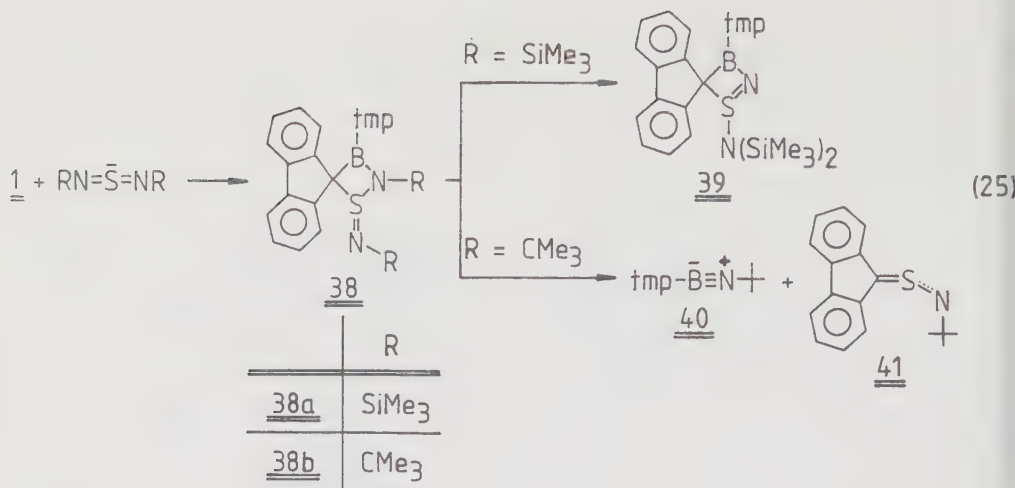


Dicyclohexyl-Carbodiimid wurde repräsentativ für die Substanzklasse der Carbodiimide mit 1 umgesetzt, wobei glatt das erwartete Cycloaddukt 37 mit  $\delta^{11}\text{B} = 34.5$  entsteht:

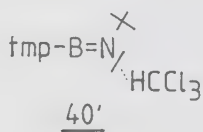


Schwefeldiimide<sup>35</sup> addieren sich an 1 unter Bildung von 1,2,3-Thiaazaboretidinen 38 mit exocyclischer Doppelbindung. Wenn der Rest am Stickstoff die Trimethylsilylgruppe ist, lagert sich das System unter Spaltung der Silicium-Stickstoff-Bindung zum isomeren System mit endocyclischer Doppelbindung 39 um<sup>8</sup>. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung ändert sich vom  $\delta = 40$  nach  $\delta = 36$ , in  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren findet sich nur ein Signal für beide Trimethylsilyl-Gruppen.

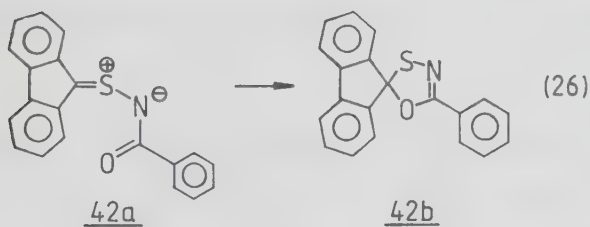
Aufgrund der höheren Energie der Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ist die Wanderung einer tert.-Butylgruppe<sup>36</sup>, die im analogen Ringsystem 38b an den Stickstoffen gebunden ist, unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht wahrscheinlich. Das Primäraddukt ist aber auch hier nicht faßbar, es reagiert quantitativ unter Cycloreversion zum Aminoiminoboran 40:



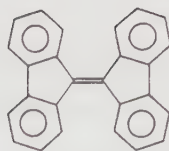
40, eine bekannte Verbindung<sup>4a</sup>, konnte aus der Mischung abgetrennt, durch Destillation gereinigt und anhand der charakteristischen Allen-Bande im IR-Spektrum bei  $\tilde{\nu} = 1985\text{cm}^{-1}$  mit der  $^{10}\text{B}$ -Isotopenschulter bei  $2045\text{cm}^{-1}$  und anhand der  $^1\text{H}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren eindeutig identifiziert werden. Auffällig ist die starke Lösungsmittelabhängigkeit des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums der Verbindung 40, deren chemische Verschiebung in Hexan bei  $\delta = 4.7$  und im polareren  $\text{CDCl}_3$  bei  $\delta = 9.0$  liegt. Das spricht für die Existenz einer schwachen Wechselwirkung zwischen Chloroform und 40.



Bei der Cycloreversion gemäß (25) entsteht als zweites Fragment das Thiocarbonyl-Imin 41. Diese Substanzklasse ist bisher nur an wenigen Vertretern untersucht worden, die jedoch alle wenig stabil sind<sup>36</sup>. Dabei wurde 42a als bis -30°C stabiler, roter Feststoff beschrieben, der bei höheren Temperaturen zum 1,4,2-Thiaoxazolin 42b cyclisiert.

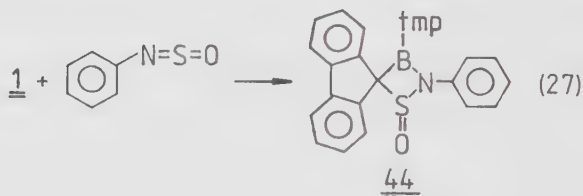


Es konnte eine geringe Menge eines orangeroten Feststoffs isoliert werden, der im Massenspektrum als einzig signifikante Fragmente  $m/e = 328$  und  $164$  aufweist. Das läßt auf ein Dimeres der Fluorenyliden-Einheit schließen. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum finden sich nur Signale für am Aromaten gebundene Protonen, im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum sind nur sieben Signale im olefinisch-aromatischen Bereich von 110-150ppm zu sehen. Die daraus erkennbare hohe Symmetrie, die Betrachtung und Vergleich von Farbe und physikalischen Eigenschaften<sup>39</sup> führen zu dem Schluß, daß es sich dabei um 43 handeln könnte.



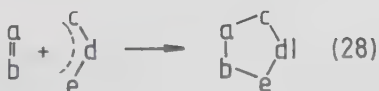
43

Sulfinylanilin<sup>39</sup> dagegen ergibt das Cycloaddukt 44 mit  $\delta^{11}\text{B} = 36.4$ , da einerseits die Bindung zwischen Aromat und Stickstoff nicht geöffnet werden kann und andererseits die Schwefel-Stickstoff-Bindung weniger stabil ist als die Schwefel-Sauerstoff-Bindung. Die Strukturzuweisung erfolgte mittels der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten, die sich besser mit 44 als mit der isomeren Verbindung, in der die  $\text{S}=\text{O}$ -Bindung geöffnet wurde, in Einklang bringen lassen, wie durch Benutzung eines Inkrementsystems<sup>25</sup> gezeigt werden konnte.



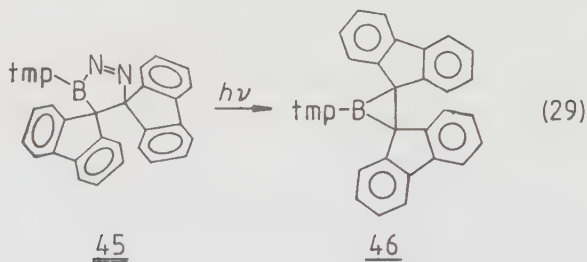
## 1.2. 1,3-dipolare Cycloadditionen<sup>10,40</sup>

Während die [2+2]-Cycloadditionen in der Organischen Chemie eher selten sind<sup>41</sup> und ihre Anwendung auf einige Spezialfälle begrenzt ist, fanden 1,3-dipolare Cycloadditionen äußerst breite Anwendung, da ihr Ablauf gemäß den Prinzipien der Orbitalsymmetrie erlaubt ist und ihr synthetisches Potential immens ist. Vor allem die Verwendung von 1,3-Dipolen mit Heteroatomen erlaubt den Aufbau von fünfgliedrigen Heterocyclen in nahezu beliebiger Konstitution.

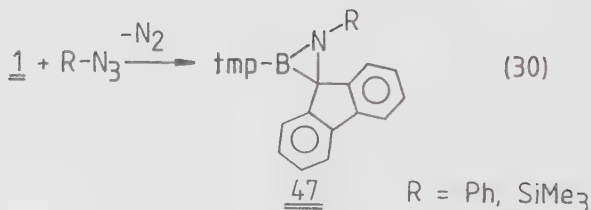


1,3-Dipole sind Verbindungen, die nicht ladungsfrei in Oktettstruktur formuliert werden können, was als Hinweis auf die Reaktivität dieser Verbindungsklasse gewertet werden muß. Das ist der Grund dafür, daß nur wenige 1,3-Dipole in Substanz isolierbar sind, meistens werden sie in situ generiert, häufig durch Eliminierungsreaktion. Für die Umsetzung mit dem Fluorenylidetetramethylpiperidinoboran 1 sind solche 1,3-Dipole ungeeignet, die Gruppen tragen, die ihrerseits mit 1 reagieren, wie etwa Carbonyl-, Nitro-, oder Cyanofunktionen<sup>8</sup>, aber auch solche, bei denen Moleküle wie etwa Wasser eliminiert werden, die ebenfalls zur Reaktion mit 1 befähigt sind. Dadurch wird der Kreis der verwendbaren Verbindungen enorm eingeschränkt.

In früheren Untersuchungen<sup>a</sup> wurde 1 mit Diazofluoren zum 1,2,3-Diazaborolidin 45 umgesetzt; dieser Fünfring konnte photochemisch zum BCC-Dreiring 46 verengt werden.



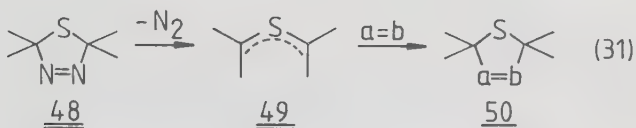
Azide reagieren glatt unter spontaner  $N_2$ -Eliminierung zu Azaboriränen 47:



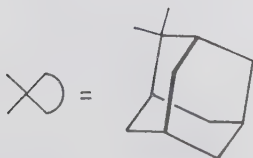
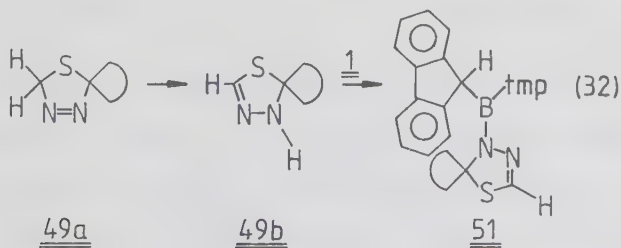
Beiden Reaktionen gemeinsam ist, daß dem Bor ein Stickstoffatom als Bindungspartner in der 1,3-dipolaren Cycloaddition angeboten wird. Wiederum ist die elektronische Absättigung des Bors unter Erhöhung der Koordinationszahl auf drei offensichtlich die treibende Kraft der Reaktion.

### 1.2.1. Umsetzung mit einem Thiocarbonyl-Ylid

Thiocarbonyl-Ylide gelten als äußerst reaktionsfähig im Hinblick auf die 1,3-dipolare Cycloaddition; sie können aus den entsprechenden Thiadiazolinen 48 durch thermische  $N_2$ -Eliminierung freigesetzt und mit Olefinen zur Reaktion gebracht werden<sup>37a, 42</sup>.



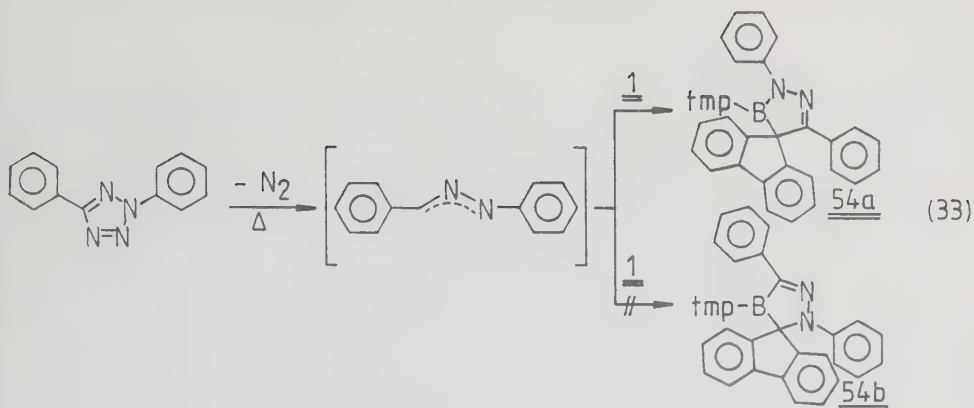
Eine Mischung aus 1 und dem Thiadiazolin 49a erwärmte sich beim Aufnehmen in Toluol, das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wies nach einer Stunde nur ein Signal bei  $\delta = 37$  auf und zeigte damit das vollständige Verschwinden von 1 an. Die genannte Verschiebung ist nur mit Isomerisierung des  $\Delta^1$ -4,1,2-Thiadiazolins 49a zum  $\Delta^2$ -4,1,2-Thiadiazolin 49b, das als protonenaktive Verbindung mit 1 zum Alkylbis(amino)boran 51 reagiert, erklärbar:



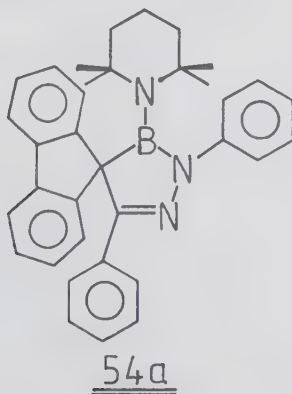
Diese 1,3-H-Verschiebung von 49a nach 49b ist zwar eine Orbital-symmetrie-verbotene Reaktion<sup>13</sup>, doch gilt dies nur für den konzer-tierten Verlauf. Im vorliegenden Fall ist ein zweistufiger Prozeß über Deprotonierung und Reprotonierung in Gegenwart von 1 oder Spuren von Natriumbis(trimethylsilyl)amid als Katalysator sehr wahrscheinlich, da allgemein die Hydrazon-Form stabiler ist als das Azo-Isomere<sup>43</sup>.

### 1.2.2. Umsetzung mit einem Nitrilimin

Nitrilimine<sup>44</sup> werden aus den entsprechenden 2,5-Tetrazolen durch thermolytische N<sub>2</sub>-Eliminierung erzeugt. Die Zersetzungstemperatur hierfür liegt mit 135°C deutlich höher als bei den Thiadiazolinen. Nach 24 Stunden Thermolyse in Xylol ist 1 nicht mehr nachweisbar, im <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ist nur mehr ein Signal bei  $\delta = 42$  aufzu-finden. Diese Signallage erscheint zwar für ein Alkyl-bis(amino)boran etwas tief, doch sind Analogbeispiele bei starker sterischer Beanspruchung des Stickstoffs beobachtet worden<sup>8</sup>. Durch das Auftreten eines scharfen Signals bei  $\delta = 161.08$  im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum, welches dem Hydrazon-Kohlenstoff zugeschrieben wird, ist die Struktur 54b ausgeschlossen, da in dieser Verbindung Bor an diesem Kohlenstoff gebunden wäre und das Signal aufgrund des Quadrupolmoments des Bors stark verbreitert sein sollte.

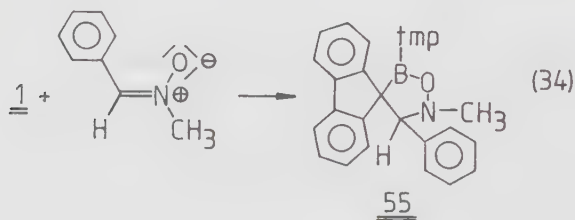


Das  $\Delta^1$ -2,3,4-Diazaborolidin 54a entsteht als rotbrauner kristalliner Feststoff. Sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erscheinen die Tetramethylpiperidino-Methylgruppen in Form zweier Signale im Verhältnis 1:1 als Anzeichen von Rotationshinderung um die Bor-Stickstoff-Bindung. Dies kann aus der ungenügenden elektronischen Absättigung des Bors resultieren, die den Tetramethylpiperidino-Stickstoff zur  $n$ -Rückbindung zwingt, oder auch die sterische Wechselwirkung zur benachbarten Phenylgruppe.



### 1.2.3. Umsetzung mit einem Nitron

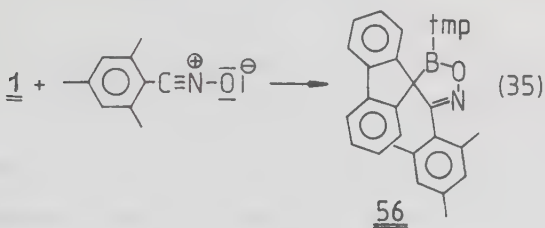
Nitrone sind im Gegensatz zu Nitriliminen und Thiocarbonyl-Yliden in Substanz isolierbare, stabile 1,3-Dipole. Nach einer Stunde bei Raumtemperatur ist die Umsetzung zwischen 1 und Phenyl-N-methylnitron vollständig. Die NMR-Verschiebung  $\delta^{11}\text{B} = 36$  deutet auf Bor-gebundenen Sauerstoff hin, so daß Verbindung 55 entstanden sein muß:



Das benzyllische Proton erscheint im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 4.33$  der daran gebundene Kohlenstoff bei  $\delta^{13}\text{C} = 86.85$ .

#### 1.2.4. Umsetzung mit einem Nitriloxid

Nitriloxide<sup>42</sup> besitzen im reaktiven Zentrum die gleiche Atom-anordnung wie die Nitronen, doch gehören sie dem Propargyl-Allenyl-Typ<sup>39</sup> an. Die Produktbildung erfolgt jedoch in analoger Weise zum  $\Delta^5$ -1,2,3-Oxaazaborolidin-System in 56.



Die Synthese der fünfgliedrigen Ringe 54a, 55 und 56 erfolgte wohl deshalb so schnell und exotherm, weil sowohl Nitron als auch Nitriloxid stark polare Verbindungen sind und dem electrophilen Bor in 1 Sauerstoff als Bindungspartner anbieten. Die Generation des Nitrilimins erfordert drastischere Reaktionsbedingungen und ist deshalb langsamer, läuft aber auch selektiv unter Bildung der Bor-Stickstoff-Bindung ab. Das Thiadiazolin 48a weicht der  $N_2$ -Eliminierung durch Isomerisierung zum stabileren Ringsystem aus und ist so der 1,3-dipolaren Cycloaddition nicht mehr zugänglich. Unter veränderter Reaktionsführung (Vorlegen von 1 in siedendem Toluol, langsames Zutropfen des Thiadiazolins) würde die sofortige Zersetzung des Thiadiazolins erfolgen und damit diese Nebenreaktion unterbunden werden.

### 1.3. Diels-Alder-Reaktionen<sup>40</sup>

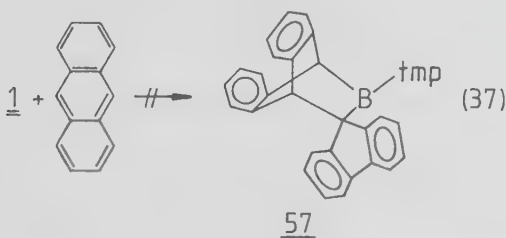
Die Diels-Alder-Reaktion ist der am längsten bekannte und am besten untersuchte Typ von Cycloaddition<sup>1,2</sup>. Der Grundtyp ist in Gleichung (36) dargestellt:



Die Reaktion zwischen Ethen und Butadien(1,3), das einfachste Beispiel einer Diels-Alder-Reaktion, erfolgt langsam. Dafür ist zum einen die bevorzugte transoide Konfiguration der beiden Doppelbindungen im Dien-System verantwortlich, zum anderen erfordert der Übergang der Elektronen aus den Orbitalen der Ausgangsmaterialien in die Zustände des Produkts das Überschreiten eines energiereichen Übergangszustandes. Dies bedarf einer beträchtlichen Aktivierungsenergie<sup>1,2</sup>. Günstigere Reaktionsabläufe ergeben sich, wenn Dien und Dienophil von unterschiedlichem Charakter sind. Die normale Diels-Alder-Reaktion findet zwischen einem elektronenreichen Dien und einem elektronenarmen Dienophil statt; die Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf<sup>47</sup> erfolgt zwischen zwei Komponenten umgekehrter Polarität, einem elektronenarmen Dien und einem elektronenreichen Olefin. In beiden Fällen ist die Reaktion beträchtlich schneller als im nichtpolaren Grundtyp.

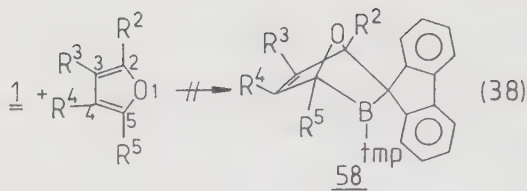
### 1.3.1. Elektronenreiche Diene

Da die Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung in 1 im Vergleich zu normalen olefinischen Doppelbindungen sicher weniger Elektronen besitzt, wäre gemäß den oben angestellten Überlegungen eine günstige Diels-Alder-Reaktion eher mit elektronenreichen Dienen zu erwarten. Als erster Vertreter wurde Anthracen gewählt, dessen Diels-Alder-Reaktionen wohl untersucht sind<sup>48</sup>.



Jedoch beobachtet man zwischen diesen beiden Komponenten keinen Umsatz zu einem Cycloaddukt, so daß als nächstes Dien-System das Furan, dessen 4 $\pi$ -System durch den Sauerstoff als Donor-substituenten elektronenreich ist und in dem die für die Cycloaddition notwendige cisoide Anordnung der beiden Doppelbindungen durch die Einbindung in den Fünfring festgelegt ist, erfolgsversprechend erschien.

Eine Umsetzung im Sinne von (38) ließ sich jedoch nicht erzielen, so daß als nächster Vertreter das 2,5-Diphenyl-3,4-isobenzofuran gewählt wurde. Dieses Molekül bezieht seine Reaktivität zusätzlich daraus, daß bei Cycloaddition das orthochinoide Strukturelement in ein aromatisches System umgewandelt wird, so daß dieses Molekül zu den reaktivsten Dienen gerechnet wird<sup>49</sup>.

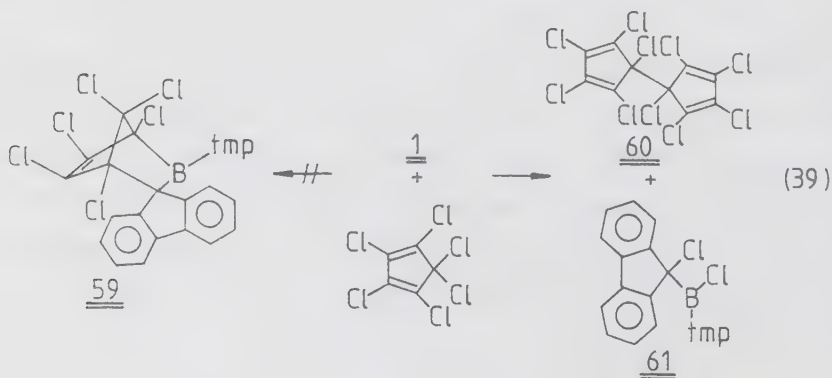


|            | R <sup>2</sup> | R <sup>5</sup> | R <sup>3</sup>                         | R <sup>4</sup> |
|------------|----------------|----------------|----------------------------------------|----------------|
| <u>58a</u> | H              | H              | H                                      | H              |
| <u>58b</u> | Ph             | Ph             | H <sub>2</sub> C=CH-CH=CH <sub>2</sub> | H              |

Doch ließ sich auch in diesem Fall keine Umsetzung erzielen.

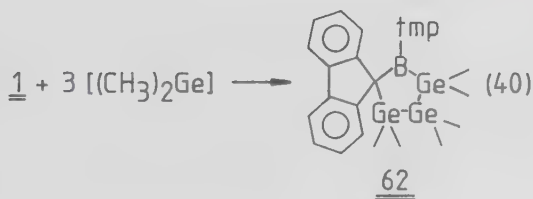
### 1.3.2. Elektronenarme Diene

Da alle Umsetzungen von 1 mit als elektronenreich bekannten Dien-Verbindungen erfolglos blieben, wurde als Gegenpol das Hexachlorcyclopentadien gewählt. Beim Mischen einer Lösung von 1 in Toluol mit dem Dien entstand sofort eine braunschwarze Färbung; ein <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum zeigte nur ein Signal bei δ = 42. Der schwarze Feststoff konnte abgefrittet werden, doch ließ sich von ihm kein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum aufnehmen. Durch Vergleich mit literaturbekannten Ergebnissen<sup>50</sup> entstand der Verdacht, daß es sich hierbei nicht um eine Cycloaddition, sondern um eine radikalische Chlorierung der Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung handelt.



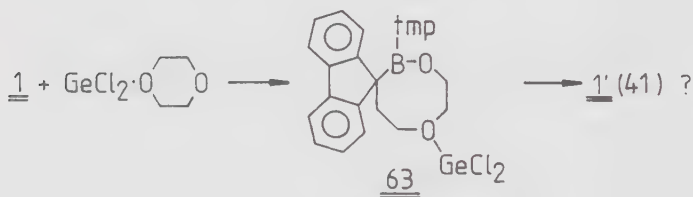
#### 1.4. Umsetzungen mit höheren Homologen der Carbene

Carbene sind in der Lage, sich an olefinische Doppelbindungen zu Dreiringen zu addieren<sup>9</sup>. Die meisten Generationsmethoden für Carbene benutzen jedoch Vorstufen, die selbst mit 1 reagieren würden oder verlaufen unter Eliminierung von ihrerseits reaktiveren Teilchen und sind damit ungeeignet. Günstiger sind dafür die höheren Homologen, die Silylene, Germylene und Stannylene, die häufig in Substanz isolierbar sind. Bereits früher wurde die Reaktion von 1 mit thermisch erzeugtem Dimethylgermylen zum 1,2,3,4-Trigermaborolan<sup>9, 19</sup> untersucht.



Um festzustellen, ob bei Verwendung größerer Substituenten am Germanium auch kleinere Ringsysteme erhalten werden können, wurde 1 mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germylen<sup>51</sup> umgesetzt, doch ist das Germanium aufgrund der beiden Aminosubstituenten scheinbar so abgesättigt, daß es mit 1 nicht mehr zu reagieren vermag. Auch mit der analogen Zinnverbindung<sup>51</sup> ist keine Reaktion zu erzielen.

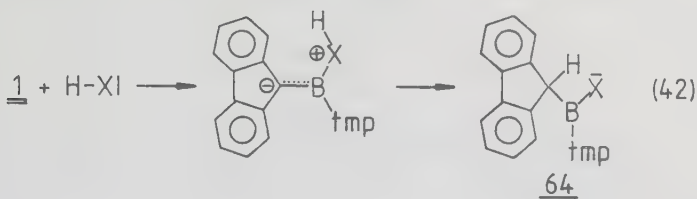
Als weiterer Vertreter zweiwertigen Germaniums wurde das Germaniumdichlorid-Dioxan-Addukt<sup>52</sup> mit 1 zur Reaktion gebracht. Die zunächst aufgetretene <sup>11</sup>B-NMR-Verschiebung von  $\delta = 33$  sprach für die Insertion von 1 in die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung des koordinierten Ethers zu 63. Bei der Aufarbeitung trat Umwandlung zu einem Produkt mit  $\delta^{11}\text{B} = 42$  ein, und es wurde ein Feststoff erhalten, der kein spektroskopisch nachweisbares Bor enthielt, so daß möglicherweise die bereits früher untersuchte Isomerisierung von 1<sup>53</sup> unter Insertion der Doppelbindung in eine der C-H-Bindungen der Methylgruppen am Tetramethylpiperidino-Rest zu 1' auftritt:



Es gelang leider nicht, das Isomerisierungsprodukt zu isolieren.

## 2. Reaktionen mit protonenaktiven Verbindungen<sup>5,4</sup>

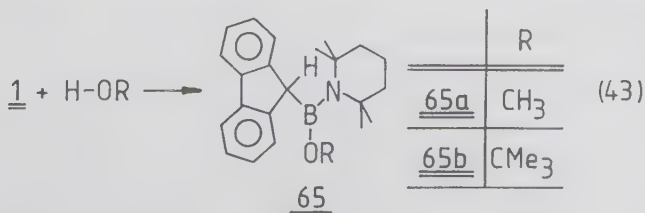
Protonenaktive Verbindungen vermögen mit 1 gemäß dem allgemeinen Reaktionsschema (42) zu reagieren. Als erster Schritt sollte dabei die Adduktbildung des Donoratoms an das Bor in 1 ablaufen:



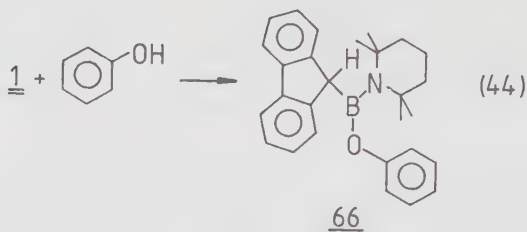
Dieser Typ von Insertionsreaktion wurde bereits früher<sup>5a</sup> untersucht; es lassen sich dabei im allgemeinen die B-funktionalisierten Fluorenyl-tetramethylpiperidinoborane 64 erhalten. Im folgenden sollten die sterischen Grenzbedingungen für die Additionsreaktion gemäß (42) ausgelotet werden.

### 2.1. Insertion in O-H-Bindungen

Die Reaktion zwischen 1 und Alkoholen liefert Fluorenyl-(alkoxi)-tetramethylpiperidinoborane 65; die Addition von Methanol<sup>5a</sup> verläuft rasch. Um die Grenzen bezüglich des sterischen Anspruchs des Alkohols zu untersuchen, wurde 1 mit tert.-Butanol umgesetzt, doch verläuft auch diese Reaktion noch schnell und glatt.

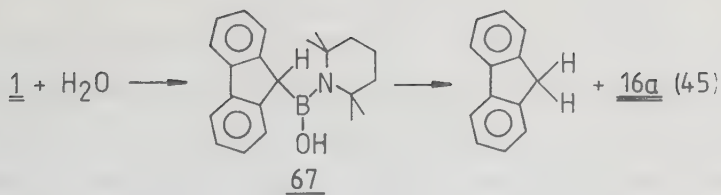


Phenole sind aufgrund des mesomer ziehenden Einflusses des aromatischen Systems um etwa zehn pK<sub>a</sub>-Einheiten saurer als aliphatische Hydroxiverbindungen<sup>55, 56</sup>, so daß die Basizität und damit die Donorwirkung des Anions schwächer ausgeprägt sind. Phenol selbst addiert sich aber genauso glatt wie tert.-Butanol an 1, wobei 66 gebildet wird, 2,4,6-Tri(tert.-butyl)-phenol reagiert hingegen nicht mit 1.

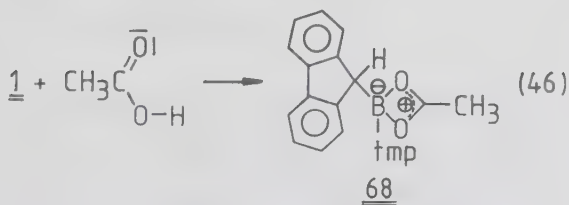


Die verringerte Donorwirkung des Phenolats gegenüber aliphatischen Alkoholaten äußert sich auch im  $\delta^{11}\text{B}$ -Wert der Produkte: das Signal von 66 liegt um etwa 2ppm bei tieferem Feld als die Signale von 65a und 65b.

Die Addition von Wasser an 1 liefert zunächst das erwartete Additionsprodukt 67, das aber nicht faßbar ist und zu Fluoren und dem bereits bekannten<sup>5a</sup> Dioxadiboretan 16a zerfällt. Fluoren konnte in quantitativer Ausbeute isoliert und anhand des  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrums identifiziert werden, 16a wurde im Gemisch anhand seiner  $^1\text{H}$ -NMR-Signale und anhand des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums mit  $\delta = 28.0$  identifiziert.

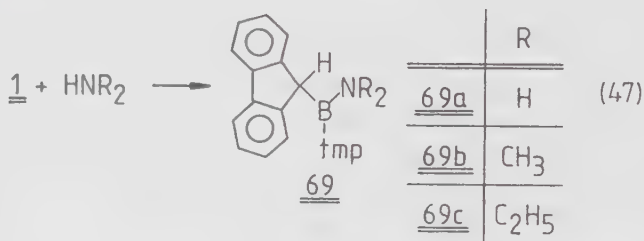


Essigsäure besitzt neben dem Hydroxi-Sauerstoff, der bei Insertionsreaktion ans Bor gebunden wird, als zusätzliche Koordinationsstelle den Carbonyl-Sauerstoff. Da die Donorwirkung des Hydroxi-Sauerstoffs durch die Delokalisierung der negativen Ladung noch weit geringer ist als beim Phenolat-Ion, was sich auch im  $\text{pK}_a$ -Wert von 4.75 niederschlägt, liegt die elektronische Absättigung des Bors durch den Carbonylsauerstoff nahe.

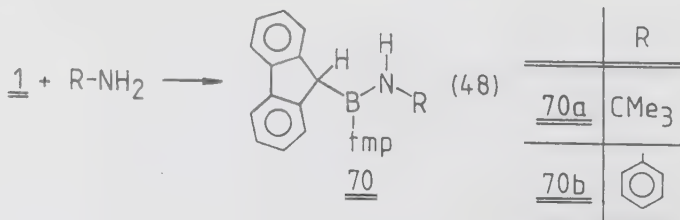


## 2.2. Insertion in N-H-Bindungen

Die Reaktionen zwischen 1 und Ammoniak und Dimethylamin führen zu den Fluorenyl-bis(amino)boranen 69a und 69b; da bei der Darstellung von 1 im letzten Schritt Bis(trimethylsilyl)amin und 1 nebeneinander vorliegen, kann daraus geschlossen werden, daß zwischen ihnen keine Reaktion eintritt. Dies könnte auf sterische oder elektronische Einflüsse zurückzuführen sein. Zur Ermittlung der sterischen Grenzbedingungen für die Reaktion von 1 mit Aminen wurde hier mit Diethylamin und Diisopropylamin umgesetzt, wobei im ersten Fall Addition zu 69c eintrat, im zweiten Fall keine Reaktion beobachtbar war.

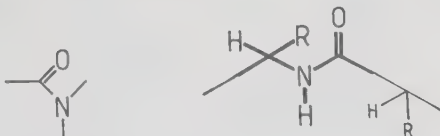


Da primäre Amine nur einen Substituenten am Stickstoff tragen und auch bei sehr aufwendigen Resten die Verzweigung mindestens eine Bindung weiter vom reaktiven Zentrum, dem Stickstoff mit seinem Elektronenpaar, entfernt ist, sind sie sterisch weniger wirksam. Tert.-butylamin addiert sich somit auch glatt an 1 zu 70a. Gleiches gilt für Anilin; 2,6-Diisopropylanilin dagegen setzt sich mit 1 nicht mehr um.

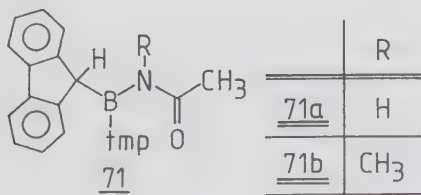


### 2.3. Reaktionen mit Säureamid-, Aminosäure- und Harnstoffderivaten<sup>5 7</sup>

In diesem Kapitel sollen die Reaktionen von 1 mit biorelevanten Systemen kurz zusammengefaßt werden. Säureamide stellen einfache Modellsysteme für die Peptidbindung dar, über die Aminosäuren in Eiweißmolekülen miteinander verknüpft sind. Als Beispiel wurde das Acetamid gewählt:

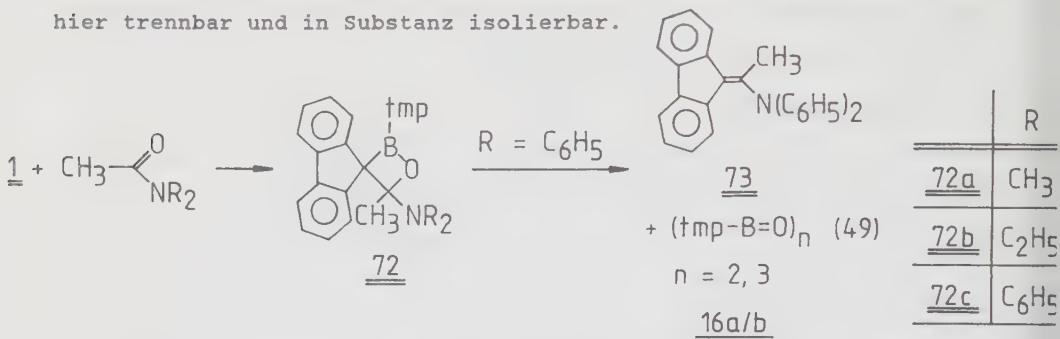


Acetamid und N-Methylacetamid bieten 1 neben der Insertion in die Stickstoff-Wasserstoff-Bindungen zu 71 die Möglichkeit zur Cycloaddition an die Carbonylgruppe unter Bildung von 1,2-Oxaboretanen 72. Es wird aber ausschließlich die Insertion von 1 in eine N-H-Bindung beobachtet. Die Reaktion von 71a (R=H) mit einem zweiten Äquivalent Methylenboran wird nicht beobachtet.

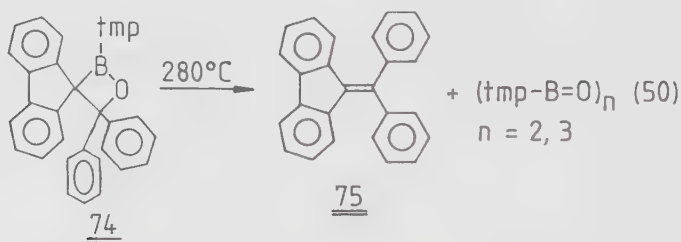


Für das Ausbleiben der Reaktion mit einem zweiten Molekül 1 könnten sowohl sterische Argumente als auch die Akzeptorwirkung des Borylrests verantwortlich gemacht werden.

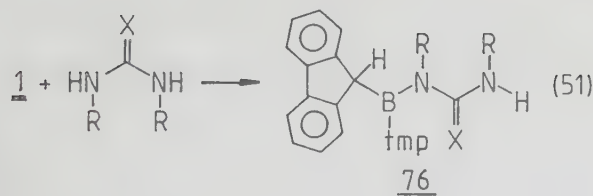
Bei am Stickstoff doppelt-substituierten Acetamid-Derivaten ist der Stickstoff als Reaktionspartner für 1 blockiert, so daß die Cycloaddition zu 1,2-Boretanen 72 beobachtet wird. Das Vierring-System ist jedoch nicht stabil, sondern zerfällt zum Enamin 73 und zum tmp-B=O-Fragment, das oligomerisiert. Beide Substanzen sind hier trennbar und in Substanz isolierbar.



Eine völlig analoge Cycloreversion vom 1,2-Oxaboretan 74 zum Olefin 75 und tmp-B=O, das dann oligomerisiert, wurde, allerdings unter erheblich drastischeren Reaktionsbedingungen bereits früher<sup>5a</sup>, beobachtet.

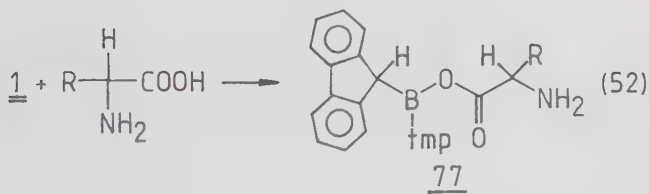


Harnstoffderivate mit N-H-Bindung ergeben ausschließlich eine Monoinserterion:



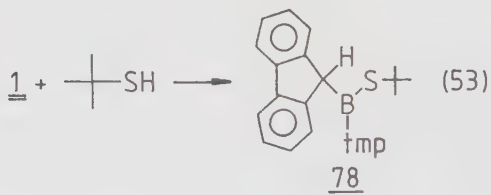
|            | R                  | X |
|------------|--------------------|---|
| <u>76a</u> | H                  | O |
| <u>76b</u> | H                  | S |
| <u>76c</u> | Me <sub>3</sub> Si | O |

Aminosäuren reagieren bevorzugt unter Insertion in die am leichtesten spaltbare O-H-Bindung der Carbonsäurefunktion.



#### 2.4. Sonstige Umsetzungen mit protonenaktiven Verbindungen

Diphenylphosphin vermag mit 1 nicht zu reagieren, weil vom Phosphor offensichtlich keine hinreichende Donorwirkung ausgeht; dagegen wird die Schwefel-Wasserstoff-Bindung in tert.-Butylmercaptan glatt gespalten; die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung liegt mit  $\delta = 49.4$  erstaunlich tief.



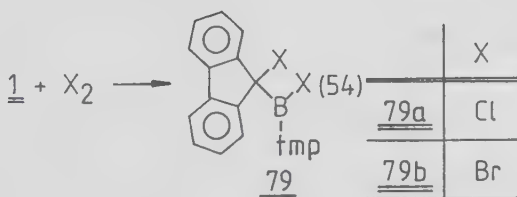
Der Grund für diese Tieffeld-Verschiebung ist offensichtlich die orthogonale Einstellung des Tetramethylpiperidino-Rests zur CBS-Bindungsebene, so daß keine (BN) $\pi$ -Rückbindung mehr erfolgen kann. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum finden sich die Methylprotonen des tmp-Rests in Form eines verbreiterten Signals bei 1.64, im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum aufgrund der anderen Zeitskala in Form von zwei scharf getrennten Signalen bei  $\delta = 33.52$  und 34.05.

### 3. Reaktionen mit Elementen

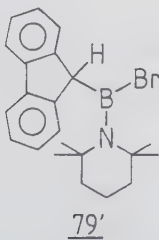
Eine der charakteristischsten Reaktionen organischer Mehrfachbindungssysteme ist die Addition von Elementen unter Öffnung der  $\pi$ -Bindung. Sie dient auch zum Nachweis ungesättigter Systeme in der organischen Analytik.

#### 3.1. Addition von Halogenen

Brom und Chlor addieren sich bei stöchiometrischer Reaktionsführung zu den 9-Halogenfluorenyl-tetramethylpiperidino-halogenboranen 79:



79b ist in Substanz isolierbar, die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Verschiebung bei 47.8 ist um etwa 6ppm bei tieferem Feld als das Signal des 9H-Fluorenyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)bromborans 79'.



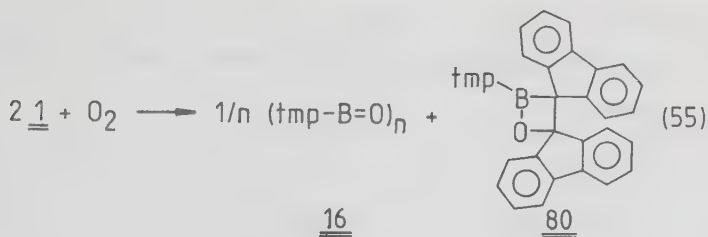
Die Chlorierung ist stark exotherm und kann in Toluol bei Chlor-Überschuß bis zum Tetrachloroborat-Ion führen, wie anhand des typischen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals bei  $\delta = -7.9$  ( $h\nu = 85\text{Hz}$ ) erkannt werden konnte.

Im Gegensatz zu seinen beiden leichteren Homologen addiert sich Iod nicht an 1, da die Bor-Iod-Bindungsenergie<sup>34</sup> aufgrund stark unterschiedlicher Kovalenzradien der beiden Elemente gering ist und das Bor elektronisch nur ungenügend abgesättigt ist. Dies ist ein deutlicher Unterschied zum Verhalten organischer Mehrfachbindungssysteme, deren Reaktion mit Iod zur quantitativen Bestimmung des Anteils an ungesättigten Verbindungen (Iodzahl) analytisch genutzt wurde.

### 3.2. Umsetzungen mit Chalkogenen

#### 3.2.1. Umsetzung mit Sauerstoff

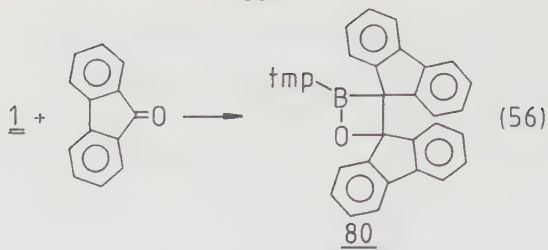
Sauerstoff geht mit 1 eine stark exotherme Reaktion ein, die zur Bildung des 1,2-Oxaboretans 80 führt. Das hierbei gemäß der Bruttogleichung anfallende  $(tmp-B=O)_n$  16 ist NMR-spektroskopisch nicht nachweisbar:



Der Strukturvorschlag 80 stützt sich auf folgende Informationen:

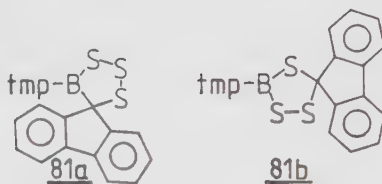
Das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum der Verbindung weist die Signale zweier nichtäquivalenter Fluoren-Einheiten auf; der Tetramethylpiperidino-Rest ist offensichtlich an der Rotation um die Bor-Stickstoff-Bindung gehindert, da die Methylprotonen im  $^1H$ -NMR-Spektrum in Form zweier stark voneinander getrennter Singulets bei  $\delta = 1.80$  und  $0.75$  im Verhältnis 1:1 auftreten. Analoge Aufspaltungen findet man auch im  $^{13}C$ -NMR der Verbindung an den Kohlenstoffatomen des Rings, doch sind sie weniger signifikant. Das  $^{11}B$ -NMR-Signal bei  $\delta = 36.3$  zeigt an, daß nur ein Sauerstoff am Bor gebunden sein kann.

Um die Konstitution des Oxidationsprodukts definitiv zu sichern, wurde 80 in einer unabhängigen Synthese durch [2+2]-Cycloaddition von 1 und 9-Fluorenon dargestellt. Die Reaktion erbringt in hoher Ausbeute ein Produkt mit identischen Eigenschaften.

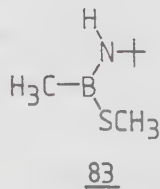
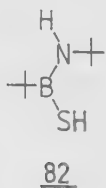


### 3.2.2. Umsetzung mit Schwefel

Schwefel reagiert dagegen nur langsam mit 1, es entsteht dabei ein Produkt 81, das drei Schwefelatome pro Molekül besitzt. Dafür sind zwei Isomere denkbar:



Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebung von  $\delta = 37.0$  schließt jedoch 81a definitiv aus, da das Boratom in diesem Molekül bei deutlich tieferem Feld Resonanz zeigen sollte, wie der Vergleich mit literaturbekannten Verbindungen<sup>58, 59</sup> zeigt:



$\delta^{11}\text{B} = 44.5$

43.3

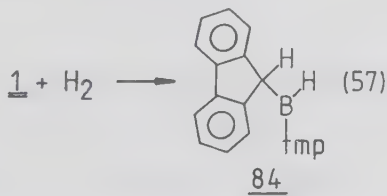
82 und 83 sind typische Alkyl-amino-thioborane und zeigen chemische Verschiebungen, die um  $\delta = 44$  liegen, so daß für ein Produkt mit  $\delta = 37$  die Struktur 81a nicht in Frage kommt.

### 3.3. Umsetzung mit weißem Phosphor

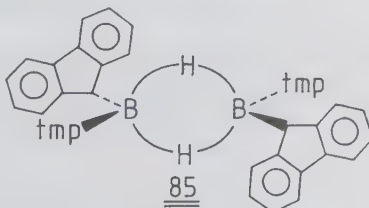
Vom Phosphor in seiner reaktivsten Modifikation, dem weißen Phosphor, ist bekannt, daß die  $P_4$ -Moleküle durch nucleophile Agenzien abgebaut werden können, doch sind nur wenige Beispiele von Abbaureaktionen mit Electrophilen bekannt<sup>60</sup>. Mit 1 war weißer Phosphor in siedendem Toluol jedoch nicht zur Reaktion zu bringen.

### 3.4. Reaktion mit Wasserstoff

Die katalytische Hydrierung ist ebenfalls eine charakteristische Reaktion olefinischer Doppelbindungen<sup>61</sup>. In Analogie zu diesen zeigt sich 1 beim Einleiten von Wasserstoffgas in Abwesenheit eines Katalysators inert. Setzt man eine geringe Menge Palladium auf Holzkohle zu, so findet die Addition von Wasserstoff zu 84 schnell und nahezu quantitativ statt.



Der hydridische Bor-gebundene Wasserstoff erscheint im IR-Spektrum bei  $2475\text{cm}^{-1}$ , das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des Produkts liegt bei  $\delta = 40.4$ . Beide Daten schließen die Bildung eines Hydrid-verbrückten Diboran(6)-Derivats 85 aus.



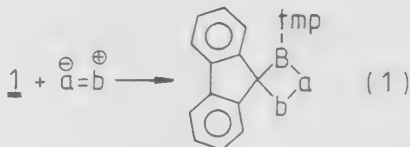
## Zusammenfassung zu Teil I.: Cycloadditionen und

### Insertionsreaktionen des Fluorenyliden-tetramethylpiperidinoborans

Das Fluorenyliden-tetramethylpiperidinoboran 1 mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung ist ein hochreaktives, ungesättigtes System und zeigt als solches zahlreiche Additionsreaktionen.

#### 1. Cycloadditionsreaktionen

Reaktionen von 1, deren Produktbildung formal der von [2+2]-Cycloadditionen entspricht, werden mit einer Vielzahl von Reaktionspartnern beobachtet, wenn sie entweder aufgrund der die Doppelbindung bildenden Atome oder aufgrund der Substituenten hinreichende Polarität besitzen und nicht durch sterische Faktoren am Angriff an 1 gehindert sind.

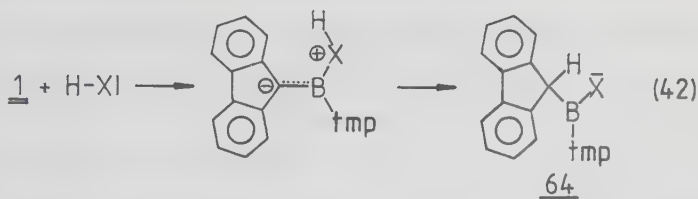


Besonders günstige Reaktionen werden beobachtet, wenn im Zuge der Reaktion dem Bor ein "günstiges" Donoratom, insbesondere Sauerstoff oder Stickstoff, angeboten werden, da damit die Electrophilie des Bors effizient abgesättigt werden kann.

1,3-dipolare Cycloadditionen von einem Nitriloxid, Nitron und Nitrilimin führen zu den entsprechenden Fünfringen, in denen ein "gutes" Donoratom wie Sauerstoff oder Stickstoff am Bor gebunden ist. Die dazu isomeren Ringsysteme mit umgekehrter Orientierung des 1,3-Dipols zu 1 wurden nicht erhalten. Diels-Alder-Reaktionen, in denen 1 als zwei-Elektronen-Komponente reagieren könnte, wurden nicht beobachtet.

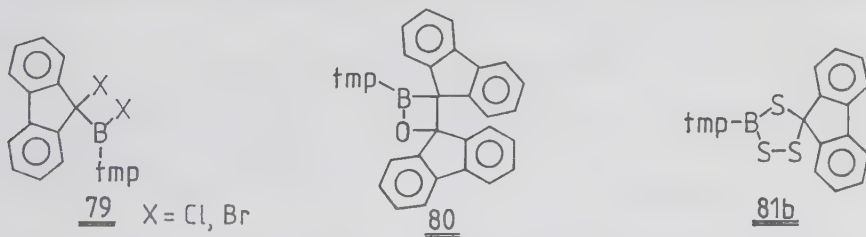
## 2. Reaktionen mit protonenaktiven Verbindungen

Die Addition von protonenaktiven Verbindungen an 1 verläuft unter Spaltung der H-X-Bindung, wenn die Gruppierung X noch ein freies Elektronenpaar besitzt und die Koordination des Bors an X im Sinne der Absättigung der Electrophilie von 1 möglich ist und die sterische Hinderung durch die Reste am Donoratom nicht zu groß ist.

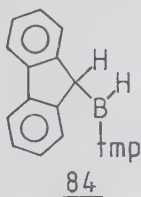


## 3. Reaktionen mit Elementen

Chlor und Brom zeigen mit 1 glatte Additionsreaktionen zu den Verbindungen 79a und 79b, Iod addiert sich nicht an 1. Die Reaktion zwischen 1 und Sauerstoff führt unter stark exothermer Wärmetönung zum 1,2-Oxaboretan 80. Schwefel addiert sich nur langsam an 1, wobei sowohl die  $\pi$ - als auch die  $\sigma$ -Bindung zwischen Bor und Kohlenstoff geöffnet wird, es entsteht das Trithiaborolan 81b.



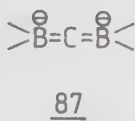
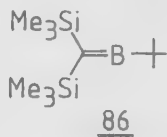
Die Addition von Wasserstoff an 1 zu 84 vollzieht sich in Analogie zu organischen Doppelbindungssystemen nur in Gegenwart eines Katalysators schnell.



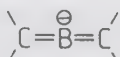
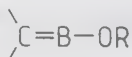
## II. Versuche zur Darstellung neuer Bor-Kohlenstoff-

### Doppelbindungssysteme

Die meisten bisherigen Arbeiten zur Darstellung von Molekülen mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung zielten auf die Synthese von Amino-methylenboranen<sup>5a, b</sup> ab. Für diese Verbindungen erschien die Chance der Stabilisierung der reaktiven Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung durch die elektronische Donorwirkung des Stickstoffs mit seinem freien Elektronenpaar und die sterische Abschirmung durch zwei weitere große Reste am Stickstoff am größten. Erst in jüngster Vergangenheit<sup>5c, 5d</sup> wurde von der Synthese eines alkylsubstituier-ten Methylenborans und einem BCB-allenartigen Dianion berichtet, in denen die Boratome nicht durch  $\pi$ -Wechselwirkung zu einem Stickstoffatom stabilisiert werden:



In der vorliegenden Arbeit sollte geprüft werden, ob sich Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungen am zweifach-koordinierten Bor auch mit anderen Substituenten erhalten lassen. Zielmoleküle waren Verbindungen mit Sauerstoff an der Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung und Bis(methylen)borate, in denen das Bor zweifach-koordinierte Anionen bildet.

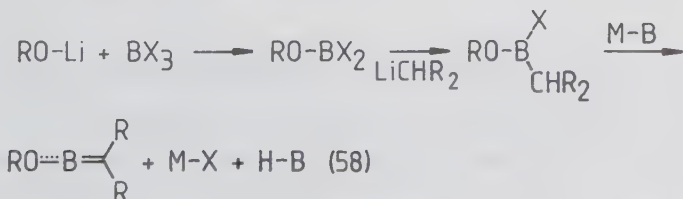


1. Darstellungsversuche von Molekülen mit Sauerstoff-  
substituierter Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung

Da die stabilsten Methylenboran-Systeme Stickstoff als Substituenten am Bor tragen, wäre für Moleküle mit Sauerstoff als Bindungspartner an der Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung aufgrund der ausgeprägten  $\pi$ -Donorwirkung des Sauerstoffs ebenfalls ein günstiger Einfluß bezüglich der Stabilität der Doppelbindung zu erwarten. In beiden Verbindungstypen ist die elektronische Absättigung des Bors im Sinne mesomerer Grenzstrukturen mit Allen-artiger Bindungsanordnung von Bedeutung.

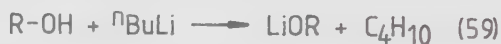


Die Synthesestrategie zur Darstellung von O-B=C-Systemen kann sich ebenfalls eng an die zur Darstellung von 1 benutzte Reaktionsfolge<sup>9a</sup> anlehnen: Aus Metall-Alkoxiden oder -Phenolaten entstehen durch Umsetzung mit Bortrihalogeniden Alkoxy- bzw. Aryloxy-dihalogenborane. Ihre Umsetzung mit sekundären Lithium-organylen ergibt Alkyl(alkoxy)halogenborane, deren baseninduzierte Halogenwasserstoff-Eliminierung mit nicht nucleophilen Basen zur Darstellung der Zielverbindungen führen könnte.



# 1.1. Darstellung von sperrigen Alkoxi- und Aryloxi- dihalogenboranen

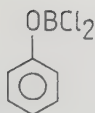
Da im angestrebten Verbindungstyp ein am Sauerstoff gebundener Rest einen wesentlichen Beitrag zur sterischen Abschirmung des Moleküls zu tragen hat, muß es sich um einen hinreichend sperrigen Rest handeln. Synthesen solcher Verbindungen sind in der Literatur kaum beschrieben. Deshalb wurde auch die Darstellung dieser Verbindungen in Angriff genommen. Das allgemeine Syntheseprinzip<sup>6,2</sup> führt über die Lithiierung der Alkohole und Phenole, die im allgemeinen mit n-Butyllithium problemlos gelingt:



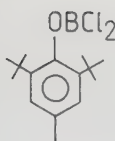
Die so dargestellten Lithium-Alkoxide und -Phenolate sollten mit Bortrihalogeniden  $BX_3$  bei Reaktionsführung in entsprechender Stöchiometrie<sup>4,8</sup> zu den Verbindungen des Typs  $ROBX_2$  abreagieren.



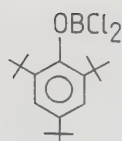
Bei Umsetzung der entsprechenden Lithiumphenolate mit Bortrichlorid wurde eine glatte Reaktion im Sinne von (60) erzielt. Die  $^{11}B$ -NMR-chemischen Verschiebungen der beiden Produkte 88 liegen mit Werten um  $\delta = 33$  im erwarteten Bereich, wie die Vergleichsverbindung 89<sup>6,3</sup> mit  $\delta^{11}B = 31.1$  zeigt.



89



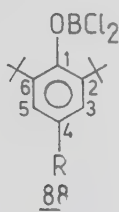
88a



88b

Die Halbhöhenbreiten der Signale entsprechen mit 200-300Hz ebenfalls den Erwartungen<sup>63</sup>. Die <sup>13</sup>C-NMR-Daten sind sich mit Ausnahme der 4-Position und dem daran gebundenen Substituenten naturgemäß sehr ähnlich, wie Tabelle 3 zeigt:

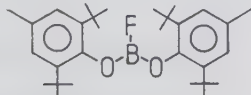
Tab.3: <sup>13</sup>C-NMR-Daten der Verbindungen 88



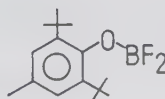
88

|                     | CH <sub>3</sub> | CMe <sub>3</sub> |
|---------------------|-----------------|------------------|
| C1                  | 149,21          | 149,59           |
| C2/6                | 133,39          | 139,25           |
| C3/5                | 126,95          | 123,62           |
| C4                  | 135,76          | 146,68           |
| 2/6CMe <sub>3</sub> | 31,74           | 32,03            |
| 2/6CMe <sub>3</sub> | 35,29           | 35,88            |

Die Umsetzung der Lithiumphenolate mit Bortrifluorid-Etherat verläuft unterschiedlich: Bei Lithium-2,6-di(tert.-butyl)-4-methylphenolat entsteht ein Gemisch aus mono- und disubstituiertem Produkt in etwa äquimolaren Mengen, das durch Destillation getrennt werden kann:



90a

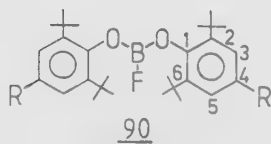


91a

Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von 90a und 91a erlauben keine Unterscheidung zwischen den beiden Produkten ( $\delta = 14.0$  bzw.  $13.0$ ), doch ist die Halbhöhenbreite der disubstituierten Verbindung 90a mit 560Hz mehr als doppelt so groß als beim Monosubstitutionsprodukt 91a.

Die Reaktion zwischen Lithium-2,4,6-tri(tert.-butyl)phenolat und Bortrifluorid-Etherat liefert ausschließlich das zweifach-substituierte Produkt 90b, wie man am breiten  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 14.7$  mit 750Hz Halbwertsbreite erkennen kann:

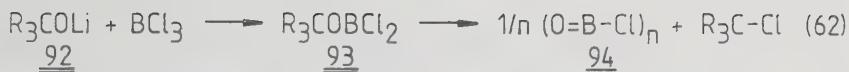
Tab.4: Ausgewählte NMR-Daten der Verbindungen 90



|                       | $\text{CH}_3$ | $\text{CMe}_3$ |
|-----------------------|---------------|----------------|
| C1                    | 147,64        | 147,39         |
| C2/6                  | 140,92        | 140,09         |
| C3/5                  | 126,90        | 123,15         |
| C4                    | 131,89        | 144,65         |
| $\delta^{11}\text{B}$ | 14,0          | 14,7           |
| h1/2                  | 560           | 750            |

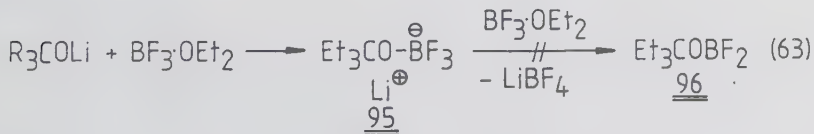
Die Richtigkeit der Strukturzuweisung als Bis(aryloxi)fluoroboran wird durch die große Ähnlichkeit der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren von 90a mit 90b unterstrichen. Das Massenspektrum von 90b zeigt den Molekülpeak bei  $m/e = 552$  und als typisches Zerfallsmuster die Abspaltung einer Methylgruppe und einer tert.-Butylgruppe zu den Fragmenten mit  $m/e = 537$  und  $496$ .

Die Reaktion zwischen sterisch anspruchsvollen Lithium-Alkoxiden  $\text{LiOCR}_3$  92 ( $\text{R} = \text{Ethyl, n-Butyl, Phenyl}$ ) mit Bortrichlorid führte bereits bei  $-78^\circ\text{C}$  zur Spaltung der zunächst gebildeten Alkoxidichlorborane 93, die vermutlich unter Eliminierung des entsprechenden tertiären Alkylchlorids 94 zum  $\text{Cl-B=O}$ -Fragment zerfällt, das oligomerisiert:



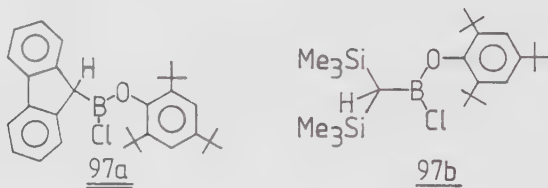
Dies steht in Übereinstimmung mit früheren Befunden, nach denen es nicht möglich war, Alkoxidichlorborane mit sekundärem oder tertiärem Alkylrest darzustellen<sup>62</sup>, da diese bereits bei tiefen Temperaturen instabil sind und analog zu (Gl. 62) zerfallen. Die Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung einer weiteren sehr stabilen Bor-Sauerstoff-Bindung<sup>34</sup>, deren Stabilisierung für das Bor weit größer ist als eine Bor-Halogen-Bindung. Der Sauerstoff der Phenole hat durch die Akzeptorwirkung der Aromaten weniger gute Donorwirkung, so daß die Bildung einer weiteren Bor-Sauerstoff-Bindung in Aryloxi-dichlorboranen weniger günstig ist.

Zwischen Lithiumalkoxiden des Typs  $\text{LiOCR}_3$  und Bortrifluorid-Etherat findet dagegen die Bildung des Alkoxi-difluorborans 96 nicht statt; die  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebung von  $\delta = -0.9$  zeigt nur die Bildung eines Alkoxi-trifluoroborats 95 an, das in siedendem Toluol keine Neigung zur Fluorid-Eliminierung zu 96 zeigt.

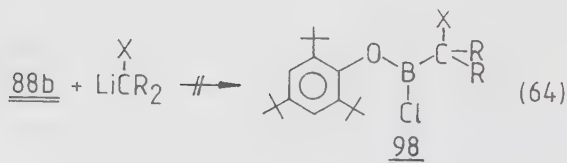


## 1.2. Darstellung von Alkyl(aryloxi)chlorboranen

Die Umsetzung von 88b mit  $\alpha$ -Wasserstoffhaltigen Lithiumalkylen verläuft unter Substitution am Bor, wobei Alkyl-(aryloxi)-chlorborane gebildet werden. Diese Reaktion gelingt mit Fluorenyl-Lithium und Bis(trimethylsilyl)methyl-Lithium unter Bildung der Verbindungen 97a und 97b.



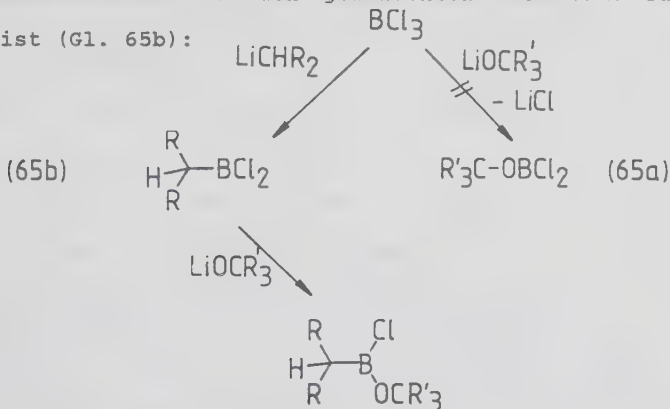
Die Substitution gelingt jedoch nicht mit Tris(trimethylsilyl)methyl-Lithium, 9-Trimethylsilyl-Fluorenyl-Lithium und 9,10-Dihydroanthracen-Lithium als Nucleophilen:



|            | CXR <sub>2</sub>                                   |
|------------|----------------------------------------------------|
| <u>98a</u> | (Me <sub>3</sub> Si) <sub>3</sub> C                |
| <u>98b</u> | (Me <sub>3</sub> Si)C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> |
| <u>98c</u> | C <sub>14</sub> H <sub>11</sub>                    |

### 1.3. Aufbau von eliminierungsfähigen Vorstufen auf umgekehrtem Syntheseweg

Da aufgrund der Zersetzungsreaktion gemäß (62) Alkoxidihalogenborane nicht darstellbar sind, ist es auch nicht möglich, auf dem in (65a) skizzierten Reaktionswege geeignete Ausgangsmaterialien für Eliminierungsreaktionen mit aliphatischem Rest am Sauerstoff darzustellen. Hier sollte geprüft werden, ob dies unter Anwendung einer umgekehrten Synthesestrategie, bei der zunächst Alkyldihalogenborane mit acidem  $\alpha$ -H dargestellt werden, deren Reaktion mit Lithium-Alkoxiden zu den gewünschten Vorstufen führen kann, möglich ist (Gl. 65b):



Zunächst war die Synthese von sterisch anspruchsvollen Alkyldihalogenboranen Ziel der Untersuchungen. Das war gemäß (66) durch Umsetzung der entsprechenden Lithiumalkyle mit Bortrihalogeniden geplant.



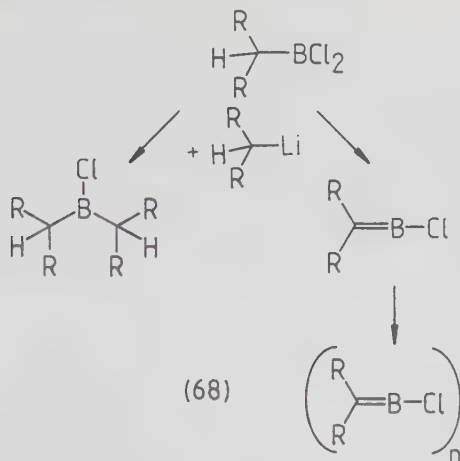
Die große Lewis-Acidität sowohl der Bortrihalogenide<sup>64</sup> als auch insbesondere der Substitutionsprodukte verbietet die Verwendung von Ethern als Lösungsmittel, da sie Etherspaltungsreaktionen wie in (67) nach sich ziehen<sup>65</sup>.



Aus dem gleichen Grund ist auch Bortrifluorid-Etherat als Ausgangsmaterial ungeeignet, da es zwar selbst eine wenig Lewis-acide Verbindung ist, aber das im Zuge der Reaktion entstehende Alkyldifluorboran stärker sauer ist<sup>66</sup>. So erschienen Umsetzungen zwischen Bortrichlorid und sekundären Lithiumalkylen dort vielversprechend, wo die Erzeugung der Metall-Organylverbindung entweder unter vollständigem Verzicht auf Ether möglich ist oder der als Solvens oder Koordinationspartner vorhandene Ether vollständig entfernt werden kann.

Eine weitere Gefahr bei dem zu untersuchenden Reaktionstyp resultiert ebenfalls aus der Lewis-Acidität der Halogenborane: Da Halogenide als Bindungspartner für das Bor zwar  $\sigma$ -Akzeptoren, aber auch  $\pi$ -Donoren sind, Alkylgruppen aber nicht zur  $\pi$ -Wechselwirkung befähigt sind, wird die elektronische Absättigung des Bors durch die Reaktion zum Alkyldihalogenboran schlechter und damit seine Reaktivität gegenüber einem weiteren Nucleophil erhöht.

Das  $\alpha$ -H in den darzustellenden Alkyldichlorboranen ist aufgrund des elektronenziehenden Einflusses der Dichloroborylgruppe acider als die zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffe, so daß die korrespondierende Alkylolithium-Spezies auch unter Deprotonierung des Produkts und damit unter HCl-Eliminierung, gefolgt von Oligomerisierung des gebildeten Methyleneborans, reagieren könnte.

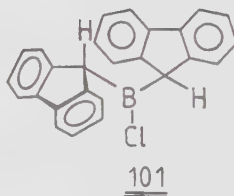
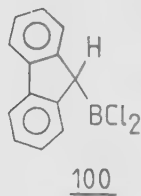


Um die aufgeführten Nebenreaktionen zu umgehen, ist es notwendig, sicherzustellen, daß das Bortrihalogenid stets im Überschuß gegenüber der Alkylolithium-Verbindung vorliegt, so daß ihr Zusammenreffen mit einem Produktmolekül und damit Reaktionen unter Zweitsubstitution oder Eliminierung zurückgedrängt werden.

Das entsprechend der Literaturvorschrift<sup>6,7</sup> durch Halogen-Metallaustausch erzeugte Bis(trimethylsilyl)methyl-Lithium kann durch Erhitzen THF-frei gewonnen werden, seine Umsetzung mit Bortrichlorid liefert das gewünschte Alkyldichlorboran 99<sup>6</sup>, welches durch Destillation rein gewonnen werden kann.



Die analoge Reaktion zwischen Lithiumfluoren und Bortrichlorid liefert ein Gemisch aus Fluorenyl-dichlorboran 100 und Bis(fluorenyl)chlorboran 101, wobei zunächst 101 durch Kristallisation anfällt und aus dem Filtrat 100 durch Destillation rein gewonnen werden kann.

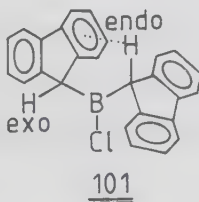


Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von 99 und 100 liegen in den für Alkyldichlorborane typischen Bereich bei  $\delta = 60$ , die Signale sind deutlich schmaler als das Signal von 101, dessen  $^{11}\text{B}$ -Atom stärker entschirmt ist.

Tab.5:  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten der Verbindungen 99, 100 und 101.

| Verbindung | $\delta^{11}\text{B}$ | $h\nu$ [Hz] |
|------------|-----------------------|-------------|
| <u>99</u>  | 59.1                  | 140         |
| <u>100</u> | 60.5                  | 240         |
| <u>101</u> | 70.0                  | 1140        |

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von 100 und 101 sind sich erstaunlich ähnlich. Deutlich unterschiedlich ist nur die Lage der Fluorenyl-Protonen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum: Während das Signal für H-9 bei der Verbindung 100 bei  $\delta = 4.15$  liegt, finden sich bei Verbindung 101 zwei Absorptionen bei  $\delta = 4.75$  und  $2.92$  im Verhältnis 1:1. Der Grund für die Anisochronie zwischen den beiden Fluorenyl-Protonen von 101 ist in der Rotationshinderung zu suchen, welche für eines der beiden Protonen stets eine Position im diamagnetischen Ringstrom des anderen Aromaten bewirkt, so daß dieses "endo"-Proton zu hohem Feld verschoben ist.



101, das als Toluol-Addukt in Form von gut ausgebildeten farblosen Kristallen erhalten werden kann, wurde außerdem röntgenographisch untersucht. Es handelt sich dabei um das erste mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisierte Diorganylhalogenboran. Abbildung 3 und die Tabellen 6 und 7 geben die Ergebnisse der Untersuchung wieder:

Tab.6: Ausgewählte Bindungslängen von 101 [pm]

|       |          |
|-------|----------|
| B-Cl  | 177.9(5) |
| Cl-B  | 156.7(6) |
| C21-B | 157.7(5) |

Tab.7: Ausgewählte Bindungswinkel von 101 [°]

|           |          |
|-----------|----------|
| Cl1-B-Cl1 | 117.1(3) |
| Cl1-B-C21 | 118.0(3) |
| Cl1-B-C21 | 124.8(4) |

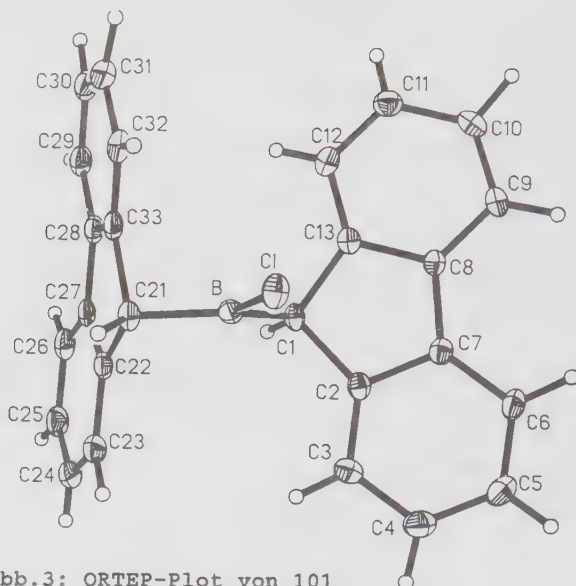
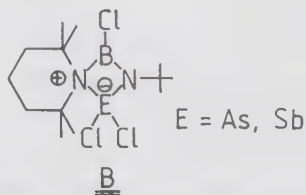
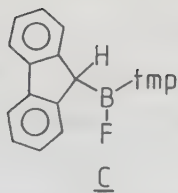


Abb.3: ORTEP-Plot von 101

Die Bor-Chlor-Bindung in 101 ist mit 177.9(5)pm etwas kürzer als in den Vergleichsverbindungen B<sup>5a</sup> mit 179-180pm:



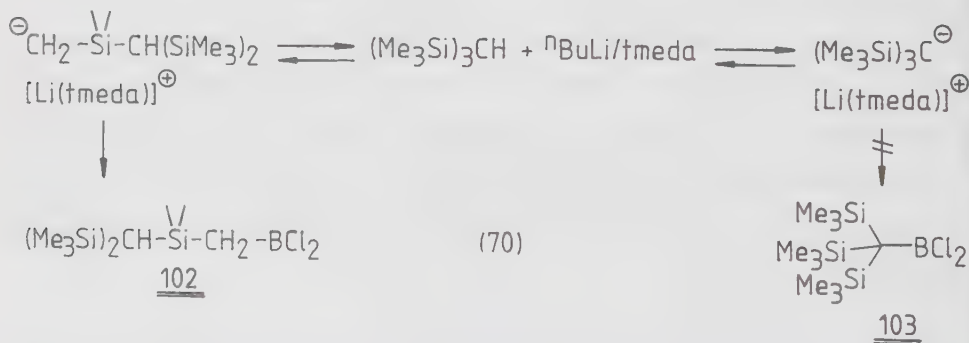
Die beiden B-C-Abstände sind mit 156.7(6) und 157.7(5)pm innerhalb der Fehlergrenzen gleich und etwas kürzer als im Fluor(fluorenyl)tetramethylpiperidinoboran C<sup>5a</sup>, wo man einen Bor-Kohlenstoff-Abstand von 159pm findet.



Die Winkelsumme von  $359.9^\circ$  indiziert praktisch planare Umgebung am Bor. Dabei sind die beiden C1-B-C-Winkel mit  $117.1(3)^\circ$  und  $118.0(3)^\circ$  nahezu identisch und kleiner als der Zwischenwinkel zwischen den beiden Kohlenstoffen C1 und C21 mit  $124.8(4)^\circ$ . Die beiden Fluorenyl-Ebenen stehen praktisch orthogonal auf der aus C1, C21 und Chlor gebildeten Bindungsebene des Bors, zu der sie Winkel von  $89.2^\circ$  und  $89.9^\circ$  bilden. Untereinander schließen die beiden nahezu völlig planaren Fluorenyl-Gruppierungen einen Winkel von  $65.5^\circ$  ein. Der ORTEP-Plot von 101 in Abb.3 bestätigt den  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch gewonnenen Befund, daß sich die beiden Fluorenyl-H-9-Protonen in unterschiedlicher Stellung zum jeweils anderen Aromaten befinden, und das "endo"-Proton durch den Einfluß des diamagnetischen Ringstroms eine Verschiebung zu hohem Feld erfährt.

Versucht man in ähnlicher Weise aus Tris(trimethylsilyl)methan und Methyllithium in Ether/THF das entsprechende Lithiumsalz zu erzeugen<sup>69a</sup> und durch Erhitzen im Vakuum lösungsmittelfrei zu gewinnen, so mißlingt dies, da die Reaktion mit Bortrichlorid zu mindestens acht borhaltigen Spezies führt, wobei 70% des NMR-spektroskopisch erfaßbaren Bors in Form von Etherspaltprodukten vorliegt.

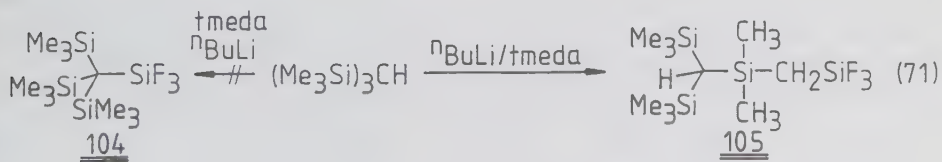
Die Erzeugung des Lithiumsalzes ist jedoch auch in unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan mit n-Butyllithium unter Zuhilfenahme von N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin (tmeda)<sup>5b, 69b, 70a</sup> als am Kation koordinierendes und damit die Basizität erhöhendes Agens möglich. Die Reaktion mit Bortrichlorid ergibt ein einziges Produkt, dessen <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum ein für Alkyldichlorborane typisches Signal bei  $\delta = 57.2$  liefert. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum weist jedoch Signale bei  $\delta = 0.61$  (s, 2H), 0.30 (s, 18H), und 0.26 (s, 6H) auf. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum finden sich Signale bei  $\delta = 9$  (breit), 5.26 (d), 4.84 (q) und 4.46 (q). Daraus erkennt man, daß die C<sub>3v</sub>-Symmetrie der Tris(trimethylsilyl)-methylgruppe gestört sein muß und es sich nicht um 103 handeln kann. Die Spektren legen die Bildung von 102 nahe:



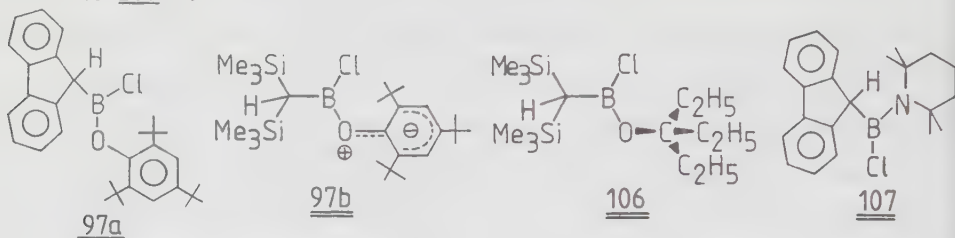
Als zusätzlichen Strukturhinweis enthält das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum zwei Signale bei  $\delta = 0.44$  und  $-0.06$  im Verhältnis 2:1. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 0.61$  und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal bei etwa 9ppm sind der Bor-gebundenen Methylen-Gruppe zuzuordnen,  $\delta^1\text{H} = 0.30$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 4.84$  und  $\delta^{29}\text{Si} = 0.44$  entsprechen den beiden unangetasteten Trimethylsilylgruppen,  $\delta^1\text{H} = 0.26$ ,  $\delta^{13}\text{C} = 4.46$  und  $\delta^{29}\text{Si} = -0.06$  stammen von der Dimethylsilylgruppierung.

Die Protonen der terminalen Methylgruppen sind sicher weniger acide, doch ist das primäre Alkyl-Anion reaktiver und sterisch weniger gehindert, so daß auf diesem Weg die Produktbildung schneller erfolgen kann<sup>70b</sup>.

Analoge Reaktionen wurden auch beim Syntheseversuch von Tris(trimethylsilyl)methyltrifluorsilan 104<sup>71</sup> beobachtet. Auch hier entstand nicht 104, sondern das isomere Produkt 105. Der Grund dafür ist, daß einerseits die Aciditätsdifferenz zwischen der Position am tertiären Kohlenstoff und an einer terminalen Methylgruppe nicht signifikant ist, wie auch MO-Rechnungen<sup>71</sup> zeigen, andererseits ist der Angriff der Base an einer Methylgruppe aus sterischen und statistischen Gründen sicher begünstigt.



Aus 99 und Lithium-triethylcarbinol entsteht 106, das durch Destillation rein gewonnen werden kann, die  $^{11}\text{B}$ -NMR-chemische Verschiebung liegt bei  $\delta = 37.9$  und damit deutlich höher als in den Verbindungen 97a und 97b, oder auch im Tetramethylpiperidino-Derivat 107<sup>5a</sup>.

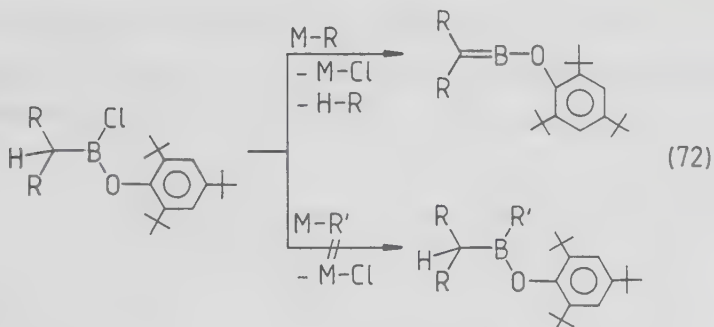


| Verbindung | $\delta^{11}\text{B}$ | $\delta^{13}\text{C}(\text{BCl})$ |
|------------|-----------------------|-----------------------------------|
| <u>97a</u> | 41.3                  | 45.7 (breit)                      |
| <u>97b</u> | 42.7                  | 19.3 (breit)                      |
| <u>106</u> | 37.9                  | 14.4 (breit)                      |
| <u>107</u> | 42.3                  | 48.5 (breit)                      |

Der mesomer elektronenziehende Aromat ist, verglichen mit dem induktiv elektronenschiebenden  $\text{CET}_3$ -Rest der weit schlechtere Donor. Das Elektronendefizit am Bor kann deshalb bei Verbindung 106 wirksamer kompensiert werden, woraus die Hochfeld-Verschiebung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signals resultiert. Man erkennt außerdem, daß die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Werte des Bor-gebundenen Kohlenstoffs hauptsächlich von den direkt daran gebundenen Resten bestimmt werden. Während in den Fluorenylboranen 97a und 107 Werte zwischen  $\delta = 45$  und  $50$  resultieren, findet sich in der Verbindung 106 mit dem Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest ein Signal bei  $\delta^{13}\text{C} = 14.4$ . Ansonsten sind der Tri(tert.-butyl)phenoxi-Rest und die Tetramethylpiperidino-Gruppe in ihrem elektronischen Einfluß auf das Bor ähnlich, wie die  $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte zeigen.

#### 1.4. Eliminierungsversuche

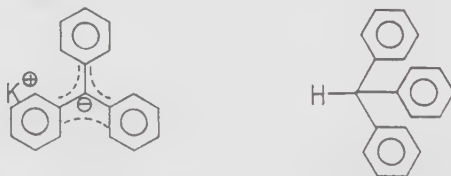
Analog zur Darstellung des Aminomethylenborans 1 findet in der letzten Stufe der Reaktionsabfolge (58) die baseninduzierte Dehydrohalogenierung statt. Dazu dienen auch hier zweckmäßigerweise starke, nicht nucleophile Basen, bei denen die nucleophile Substitution am Bor durch großen sterischen Anspruch<sup>72</sup> unterdrückt wird.



Das bei der Darstellung von 1 wirksamste Agens ist Natriumbis(trimethylsilyl)amid<sup>73</sup>, bei dem die Nucleophilie durch den Anspruch der Trimethylsilylgruppen und den aus (p-d) $\pi$ -Wechselwirkungen zum Silicium resultierenden Elektronensog auf den Stickstoff effizient reduziert werden. Daneben stellt die Bildung von Natriumchlorid eine thermodynamische Falle dar, die das Gleichgewicht in die gewünschte Richtung verschiebt.

Im Falle von 97a und 97b als eliminierungsfähigen Systemen ist Natriumbis(trimethylsilyl)amid jedoch kaum wirksam. Erst nach mehrwöchigem Kochen unter Rückfluß waren neue Signale im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum um  $\delta = 52$  aufzufinden, die nur mit einer Dehydrohalogenierung erklärbar sind. Die Anreicherung auf mehr als 50% des  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch erfaßten Bors gelang in keinem der Fälle.

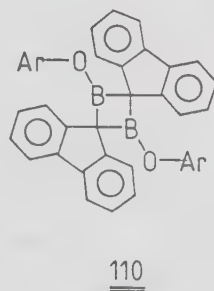
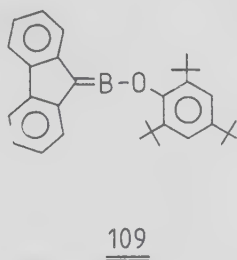
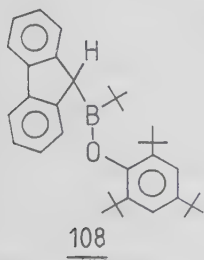
Tritylkalium<sup>74</sup> ist ebenfalls gut geeignet zur Halogenwasserstoff-Eliminierung, wie viele Beispiele in der Literatur belegen. Seine Verwendung ist besonders günstig, da sich die Reprotonierung des Triphenylmethyl-Anions durch ein eliminierendes System anhand des Verschwindens der roten Farbe zu erkennen gibt .



Auch nach längerem Erhitzen von 97a mit einer Tritylkalium-Lösung in Toluol/Dimethoxyethan-Gemisch unter Rückfluß blieb die intensiv rote Färbung des Trityl-Anions bestehen, das einzige Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum lag bei  $\delta = 41$ , entsprechend unumgesetztem Ausgangsmaterial 97a.

Mit tert.-Butyllithium als Base entstand bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  ein gelber Niederschlag, der in keinem gängigen Solvens unzersetzt gelöst werden konnte und von dem somit auch keine NMR-Spektren zu registrieren waren.

Nach 8 Stunden Thermolyse des Feststoffs 113 in Hexan war der Hauptteil des Niederschlags gelöst, im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum fand sich nur noch ein breites Signal bei  $\delta = 53$ . Dieses wäre sowohl mit dem Substitutionsprodukt 108 als auch mit einem Eliminierungsprodukt 109 oder seinem Dimeren 110 vereinbar.



Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum schließt 109 und 110 aufgrund des Fluorenyl-Protons H-9 bei  $\delta = 4.20$  definitiv aus. Eine der tert.-Butylgruppen wurde bei der Reaktion offensichtlich angegriffen.



Die spektroskopischen Daten sind nachstehend aufgeführt:

$-\delta^1\text{H} = 4.20$  (s, 1H) zeigt die Anwesenheit eines Fluorenyl-Protons im Molekül an.

$-\delta^1\text{H} = 1.38, 1.24$  (2s, je 9H) und dazugehörig

$-\delta^{13}\text{C} = 35.19$  und  $34.70$  (quartäre Kohlenstoffe) bzw.  $31.61$  und  $30.21$  (Methyl-Kohlenstoffe) entsprechen zwei tert.-Butyl-Gruppierungen.

$-\delta^1\text{H} = 1.07$  (s, 6H) und  $0.78$  (s, 2H) stammen von einer tert.-Butylfunktion, die im Zuge der Reaktion angegriffen und in eine  $\text{Me}_2\text{C}-\text{CH}_2$ -Gruppe überführt wurde. Das entsprechende Signal der beiden Methylgruppen findet sich bei  $\delta^{13}\text{C} = 30.83$ . Das Signal der am Bor gebundenen Methylen-Gruppe ist aufgrund des Quadrupolmoments des Bors breit und liegt bei  $\delta = 29.7$ .

-Im Massenspektrum wird als Molekülion  $m/e = 436$  gefunden.

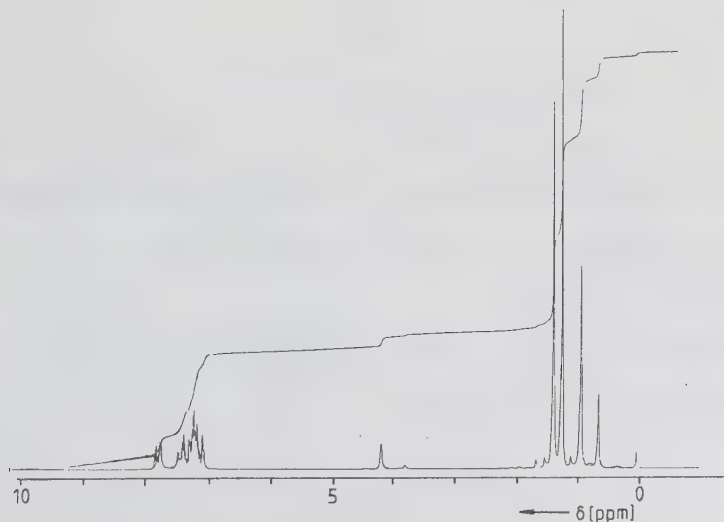


Abb.4:  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von 114 ( $\text{CDCl}_3$ )

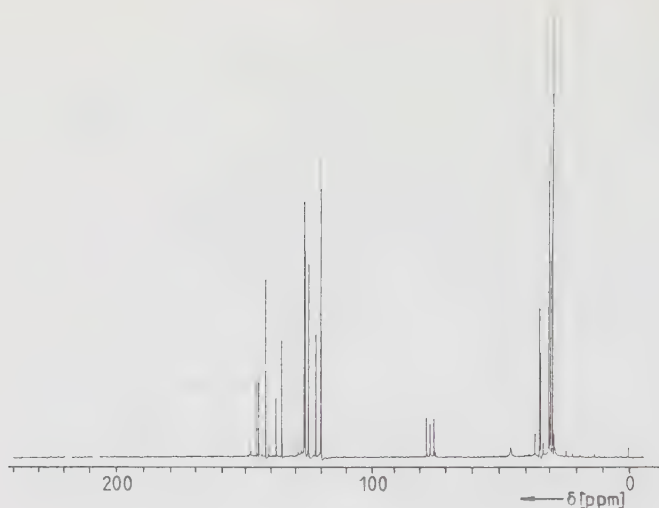


Abb.5:  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum von 114 ( $\text{CDCl}_3$ )

Diese Befunde legen für das Produkt die Struktur 114 nahe, so daß folgender Reaktionsablauf gefolgert werden muß:

Die Deprotonierung findet aus sterischen Gründen nicht in der 9-Fluorenyl-Position statt, sondern an der in der Peripherie des Moleküls 97a befindlichen tert.-Butylgruppe des Aromaten, da dort die sterisch anspruchsvollen Basen leichter angreifen können. Das so erzeugte metallorganische Anion 113 kann vermutlich schnell in einer intramolekularen nucleophilen Substitution am Bor zum Ringsystem 114 cyclisieren.

Der Vorschlag 114 wurde schließlich in einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt.

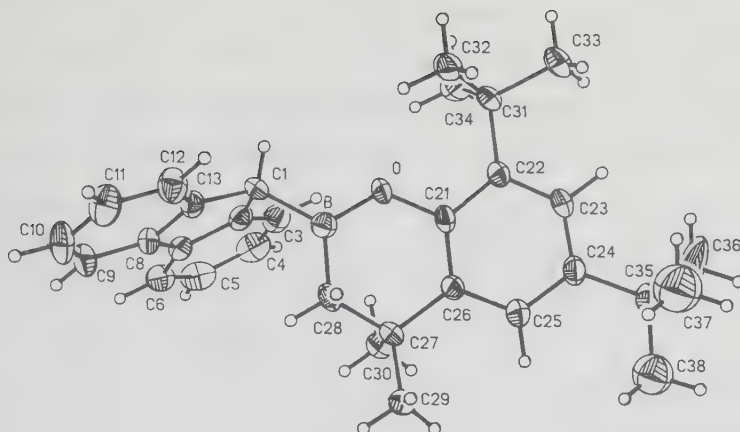


Abb.5: ORTEP-Plot von 114

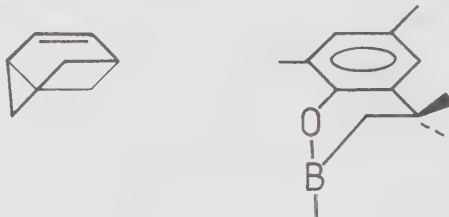
Tab.8: Ausgewählte Bindungs-  
längen von 114 [pm]

|         |           |
|---------|-----------|
| B-O     | 137.0(7)  |
| C1-B    | 159.8(10) |
| C21-O   | 141.0(7)  |
| C28-B   | 154.9(10) |
| C26-C27 | 153.5(7)  |
| C21-C26 | 138.7(9)  |
| C27-C28 | 154.1(9)  |

Tab.9: Ausgewählte Bindungs-  
winkel von 114 [°]

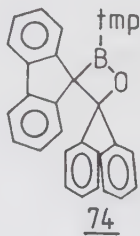
|             |          |
|-------------|----------|
| C21-O-B     | 120.8(5) |
| C28-B-O     | 118.7(6) |
| O-C21-C26   | 120.4(4) |
| C26-C27-C28 | 107.8(5) |
| C27-C28-B   | 111.3(5) |
| C21-C26-C27 | 120.6(5) |

Der ORTEP-Plot in Abbildung 5 zeigt als zentrale Einheit das 1,2-Oxa-borachroman-Gerüst. Während Sauerstoff und C27 praktisch koplanar zur aus den Lagen der Kohlenstoffe C21-C26 gemittelten Ebene des aromatischen Systems sind, weicht das Bor um -31pm und insbesondere der Bor-gebundene Kohlenstoff C28 um +74pm aus dieser Ebene ab. Der 1,2-Oxaboracyclohexen-Sechsring liegt, also ähnlich wie Cyclohexen<sup>8,9</sup> selbst, in einer Halbsessel-Konformation vor.



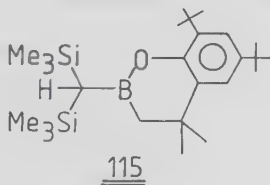
Die Bindungslängen im Aromaten liegen zwischen 137 und 140pm und damit im typischen Bereich aromatischer Systeme. Die Winkelsumme im aromatischen Ring beträgt  $719.9^\circ$  und indiziert ebenfalls die planare Sechseckanordnung. Im OBC<sub>4</sub>-Ring liegt die Summe der Innenwinkel bei  $699.4^\circ$  als Konsequenz der mit  $111.3(5)^\circ$  am Bor-gebundenen C28 und  $107.8(5)^\circ$  bei C27 deutlich geringeren Valenzwinkel der sp<sup>3</sup>-hybridisierten Kohlenstoffe.

Das Bor ist mit einer Winkelsumme von  $359.7^\circ$  als planar-kordiniert anzusehen. Der Bor-Sauerstoff-Abstand ist mit 137.0(7)pm etwas kürzer als im Oxaboretan-Derivat 74<sup>a</sup>, wo vermutlich in Folge der Winkelspannung des Vierrings 139pm ermittelt wurden.

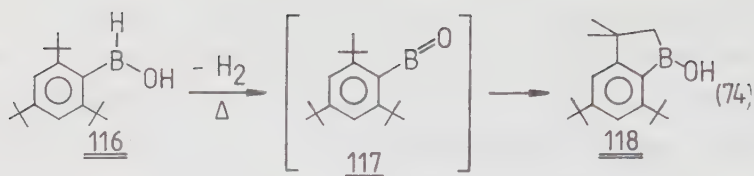


Der Bor-Kohlenstoff-Abstand zum C1 am Fluoren ist mit 159.8(10)pm deutlich länger als die Bindung zwischen C28 und Bor im OBC<sub>4</sub>-Ring, wo 154.9(10) gefunden wurden. Die gemittelte Fluorenyl-Ringebene und die aus dem Sauerstoff, C1 und C28 gebildete Bindungsebene des Bors stehen aus sterischen Gründen mit einem Zwischenwinkel von 82.5° fast senkrecht aufeinander.

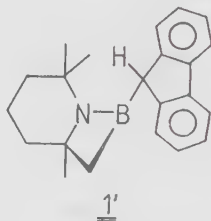
Mit den hier gewonnenen Ergebnissen liegt es nahe, die <sup>11</sup>B-NMR-Signale bei  $\delta = 53$ , die auch bei den Eliminierungsversuchen von 97a und 97b mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid als Base im Gemisch beobachtet werden konnten, ebenfalls dem System 114 und dem analogen, Bis(trimethylsilyl)methyl-substituierten Produkt 115 zuzuordnen.



Eine ähnliche Reaktion fanden PAETZOLD und GROTEKLAES<sup>76</sup> bei thermischer Wasserstoff-Abspaltung des 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenylhydroxiborans 116. Das intermediär gebildete Bor-Sauerstoff-Doppelbindungssystem 117 stabilisiert sich durch Insertion in eine der C-H-Bindungen der tert.-Butylgruppen in ortho-Position zum 1,2-Oxa-bora-inden-Derivat 118.



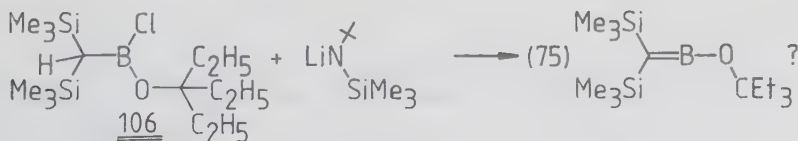
Dieser Reaktionsablauf erinnert an die schon vorher<sup>53</sup> erwähnte Isomerisierung des Alkyliden-Borans 1, bei der eine C-H-Bindung der Tetramethylpiperidino-Gruppe mit der Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung unter Addition zu 1' reagiert.



Ein weiteres Beispiel für die Reaktion einer "Supermesityl"-substituierten Doppelbindung mit einem Proton einer ortho-ständigen tert.-Butylgruppe wurde an einem Aryl-Phosphiniden-Komplex beobachtet<sup>77</sup>.

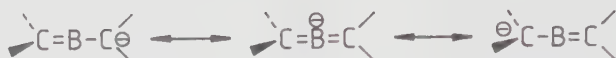
Diese Nebenreaktion könnte durch Verwendung vergleichbar sperriger Phenole, die aber keine tert.-Butylgruppe enthalten, wie etwa dem 2,4,6-Triphenylphenol, umgangen werden.

Bei Umsetzung des alkoxisubstituierten 106 mit Lithium-tert.-butyl-trimethylsilyl-amid als Base stellt sich erst beim Kochen unter Rückfluß eine Reaktion ein. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum finden sich nach drei Tagen Signale bei  $\delta = 80.4, 45.9, 36.5$  und  $28.7$  im Integrationsverhältnis 3:3:1:3. Das Signal bei  $\delta = 36.5$  steht für unumgesetztes Ausgangsmaterial,  $28.7$  ist vermutlich das Substitutionsprodukt mit der Base. Die Signale bei tieferem Feld sind nicht eindeutig zuzuordnen, doch scheint es sich bei dem Signal bei tiefstem Feld um ein Tri(alkyl)boran zu handeln, während das Signal bei  $\delta = 45.9$  einer Eliminierungsreaktion entspringen könnte. Eine Trennung des Gemisches in ihre Komponenten durch Destillation gelang nicht.

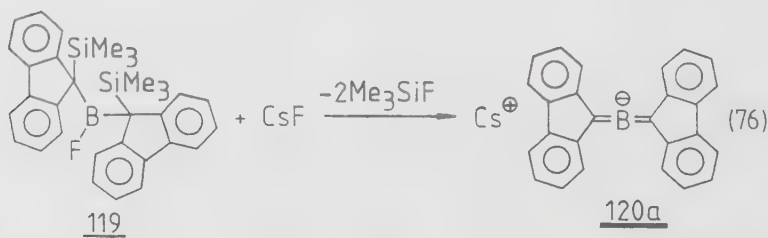


## 2. Versuche zur Darstellung eines Bis(methylen)borat-Anions

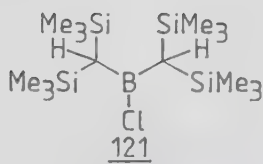
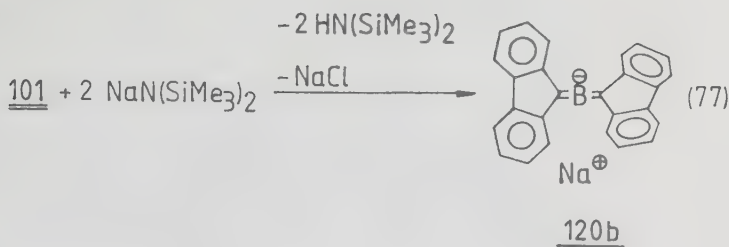
Das Bis(methylen)borat-Anion ist eine zum Allen isostere Einheit; die negative Ladung kann dabei auf alle drei Atome delokalisiert werden.



Aufgrund dieser mesomeren Stabilisierung des Systems ist bei geeigneter sterischer Abschirmung seine Isolierung vorstellbar. Besonders geeignet für solche Syntheseveruche erscheint das Fluorenyliden-System am Bor, da die negative Ladung zusätzlich auf den gesamten Aromaten delokalisiert werden kann. In vorangegangenen Arbeiten<sup>6</sup> wurde die Darstellung solcher Verbindungen durch Erhitzen des Bis(alkyl)fluorborans 119 in Gegenwart von Caesiumfluorid in Lösung versucht, wobei die Abspaltung von zwei Trimethylsilyl-Gruppen und eines Fluorids zum gewünschten Produkt 120a führen sollte:



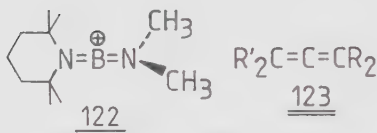
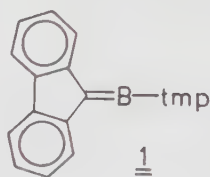
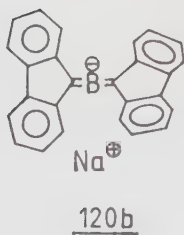
Das gleiche Anion könnte auch durch baseninduzierte Chlorwasserstoff-Eliminierung aus dem Bis(fluorenyl)chlorboran 101 dargestellt werden.



Während das analoge Bis(alkyl)chlorboran 121 wenig acide ist und mit Lithium-tert.-butyl(trimethylsilyl)amid keine Reaktion eingeht<sup>78</sup>, entsteht beim Vereinigen von Lösungen von 101 und Natrium-bis(trimethylsilyl)amid sofort ein rotoranger, extrem luft- und hydrolyseempfindlicher Feststoff, der im IR-Spektrum eine schwache Absorption bei  $\tilde{\nu} = 1700\text{cm}^{-1}$  zeigt. Die geringe Intensität läßt sich damit erklären, daß es sich um die symmetrische Streckschwingung des CBC-Allen-Gerüsts handelt, die keine Änderung des Dipolmoments mit sich bringt und gemäß den Auswahlregeln der Schwingungsspektroskopie einem verbotenen Übergang entspricht<sup>79</sup>. Die gefundene Schwingungsfrequenz ist mit der angenommenen Schwingung durchaus vereinbar, wie die entsprechenden, in Tabelle 10 aufgeführten Werte von Vergleichsverbindungen zeigen:

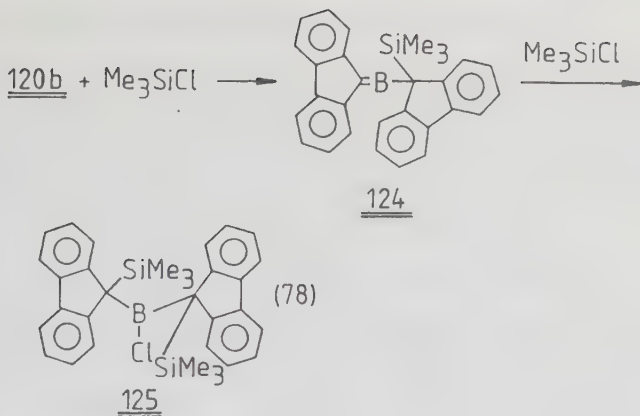
Tab.10: Schwingungsfrequenzen der Allen-Valenzschwingungen

| Verbindung  | Lit. | [cm <sup>-1</sup> ] |
|-------------|------|---------------------|
| <u>120b</u> | -    | 1700                |
| <u>1</u>    | 5a   | 1715                |
| <u>122</u>  | 80   | 1830                |
| <u>123</u>  | 24   | 1950                |

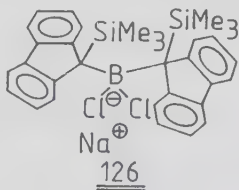


Die Aufnahme von NMR-Spektren von 120b ist nicht möglich, da sich die Verbindung in aliphatischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen nicht, in chlorierten Kohlenstoffen nur unter Zersetzung löst. Eine Lösung von 120b in THF zeigte nur ein <sup>11</sup>B-NMR-Signal bei  $\delta = -0.3$ , typisch für vierfach-koordiniertes Bor<sup>63</sup>.

Das erforderte den Versuch der Derivatisierung auf chemischem Weg durch Überführung in besser charakterisierbare Produkte, deren Eigenschaften Rückschlüsse auf die Struktur der gebildeten Verbindung erlauben. Dabei erschien die Umsetzung mit Electrophilen am sinnvollsten, die sich ein- oder zweimal vollziehen kann; hier wurde Trimethylchlorsilan als mildes Reagens gewählt.



Die Reaktion scheint jedoch zum Borat 126 zu führen, wofür das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 16.1$  einen Hinweis liefert.

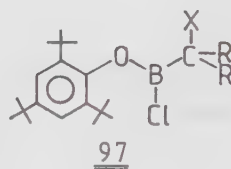
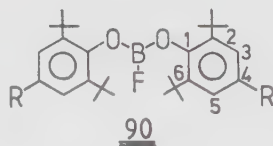
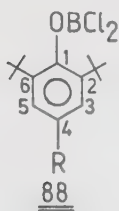


Ein eindeutig charakterisiertes Produkt wurde nicht erhalten.

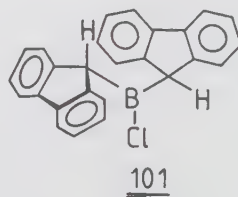
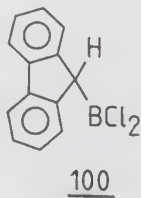
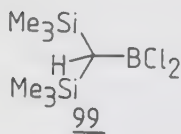
# Zusammenfassung zu Teil II.: Versuche zur Darstellung neuer Bor-Kohlenstoff-Doppelbindungssysteme

## 1. Sauerstoffs substituierte Methylenborane:

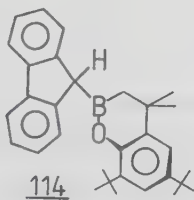
Durch Umsetzung von sterisch anspruchsvollen Lithiumphenolaten mit Bortrichlorid sind Aryloxidichlorborane mit großen Resten einfach zugänglich, ihre Umsetzung mit Lithiumalkylen mit  $\alpha$ -H liefert potentielle Vorstufen zur Darstellung von Molekülen mit Bor-Kohlenstoff-Doppelbindung durch baseninduzierte Chlorwasserstoff-Eliminierung. Entsprechende Versuche zur Darstellung von Aryloxidifluorboranen 89 führten hauptsächlich zu den Bis(aryloxi)fluorboranen 90.



Da sterisch anspruchsvolle Alkoxidihalogenborane 92 nicht zugänglich sind, wurden in umgekehrter Synthesestrategie zunächst sekundäre Alkyldichlorborane darzustellen, die durch Umsetzung mit Lithium-Alkoxiden wiederum in entsprechende zur Eliminierung geeignete Vorstufen überführt wurden. So wurde zunächst Bis(trimethylsilyl)methyldichlorboran 99 dargestellt, bei der Darstellung von Fluorenyldichlorboran 100 wurde außerdem das Bis(fluorenyl)chlorboran 101 als Nebenprodukt erhalten.

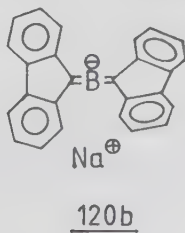


Die basische Dehydrohalogenierung aus 97a erfordert allgemein drastischere Bedingungen als die Darstellung des Fluorenyliden-tetramethylpiperidinoborans 1; mit tert.-Butyllithium und Lithium-(tert.-butyl)trimethylsilylamid als Basen gelingt die Isolierung des 1,2-Borachroman-Derivats 114, eines Isomeren zum gewünschten Aryloxi(fluorenyliden)boran 109.



## 2. Bis(fluorenyliden)borat:

Die Reaktion zwischen Bis(fluorenyl)chlorboran 101 und Natriumbis(trimethylsilyl)amid liefert einen orangeroten Feststoff, der im IR-Spektrum eine schwache Absorption bei  $\tilde{\nu} = 1700\text{cm}^{-1}$  zeigt, die der C=B=C-Valenzschwingung zugeordnet werden kann.



### C. EXPERIMENTELLER TEIL

#### Versuchsbedingungen, Meß- und Analysenmethoden

Aufgrund der Oxidations- und Hydrolyseempfindlichkeit der Verbindungen wurden alle Umsetzungen unter nachgereinigtem Stickstoff als Schutzgas in im Vakuum ausgeheizten Apparaturen ausgeführt.

Die Lösungsmittel wurden nach gängigen Labormethoden mit Na/K-Legierung bzw. Lithiumaluminiumhydrid (Pentan, Hexan, Ether, THF), Na (Toluol) oder  $P_2O_5$  (Methylenchlorid, Chloroform) getrocknet, abdestilliert und unter Schutzgas aufbewahrt.

Elementaranalysen wurden durch Verbrennung im mikroanalytischen Labor des Instituts für Anorganische Chemie durchgeführt. Die Ergebnisse sind aufgrund der Hydrolyse- und Oxidationsempfindlichkeit der Substanzen, aber auch wegen unvollständiger Verbrennung und Bildung von Borcarbid auch bei NMR-spektroskopisch einheitlichen Proben mit teilweise erheblichen Fehlern behaftet.

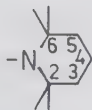
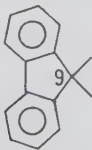
Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen, vorher evakuierten und mit Stickstoff gefüllten Kapillarröhrchen bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

Die Infrarot-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-325 IR-Spektrometer aufgenommen; Feststoffe wurden als Nujol- bzw. Hostaflon-Suspension vermessen.

Zur Aufnahme der Massenspektren diente ein Varian Atlas CH7-Gerät; die Proben wurden als Festsubstanzen in einem beheizbaren Tiegel vor die Ionenquelle gebracht. Isotopenverteilungsmuster wurden an einem Olivetti-Rechner mit Hilfe des Programms MASPEC<sup>®</sup> berechnet. Wenn eine Zuordnung einer Struktur zu einem m/e-Verhältnis stattfand, so erfolgte dies in Übereinstimmung zum berechneten Isotopenmuster.

<sup>1</sup>H-NMR-Spektren wurden an den Geräten JEOL FX90Q oder JEOL GHX270 gemessen, wobei CDCl<sub>3</sub> oder C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als interne Standards dienten. Die chemischen Verschiebungen wurden anschließend auf Standardbedingungen (TMS = 0) umgerechnet. <sup>11</sup>B-NMR-Spektren wurden an JEOL FX90Q oder Bruker WP200 bzw. AC200 mit externem Standard Bortrifluorid-etherat aufgenommen. Für die Aufnahme der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren standen die drei oben erwähnten Geräte zur Verfügung. Wiederum dienten CDCl<sub>3</sub> und C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> als interne Standards, die Verschiebungen wurden ebenfalls auf TMS = 0 bezogen. Positives Vorzeichen indiziert in allen Fällen eine Verschiebung zu tiefem Feld (höherer Frequenz).

Die Fluorenyl-Gruppe und der 2,2,6,6-Tetramethylpiperidino-Rest sind wie folgt nummeriert:



Ausgangsmaterialien:

Neben den in den Chemikalienausgaben der chemischen Institute erhältlichen Chemikalien wurden folgende Handelspräparate eingesetzt: (Bezugsquelle in Klammern)

N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid,  $C_6D_6$ ,  $CDCl_3$ , 2,6-Diisopropylanilin, 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylphenol, Fluoren, Natriumamid, Nitromethan, tert.-Butylamin, tert.-Butylmercaptan, Zinn(II)chlorid (Aldrich), Bortrifluorid, Bortrifluorid-Etherat (BASF), Acrylnitril (BAYER AG);  $LiAlH_4$ , Methyllithium, n-Butyllithium, tert.-Butyllithium (Chemetall-GmbH), Bortrichlorid (Elektroschmelzwerk Kempten), Cyclohexen, Fluorenon, 18-Krone-6, Tetra(n-butyl)-ammoniumbromid, Mesityl-carbaldehyd, Phenylethin, Phenylisothiocyanat, tert.-Butylisonitril, 2,4,6-Tri-(tert.-butyl)phenol (Fluka), Hexachlorcyclopentadien, 2,2,6,6-Tetra-methylpiperidin (Merck-Schuchardt), Ethylvinylether, Tetrakis-(dimethyl-amino)ethen, Tris(trimethylsiloxi)ethen (Janssen), Hexamethyldisilazan (Wacker-Chemie);

Nach Literaturvorschriften wurden folgende Verbindungen dargestellt:  $t\text{mp}BCl_2^{4a}$ ,  $t\text{mp}B(Cl)C_{13}H_9$ ,  $t\text{mp}B=C_{13}H_9^{5a}$ , 1-Dimethylamino-2-methylpropen<sup>81</sup>, 1,1-Bis(ethoxi)ethen<sup>17</sup>, Trimethylsilyl-ethin<sup>20</sup>, Bis(diethylamino)ethin<sup>21</sup>, Diethylaminoethin<sup>18</sup>, Dicyanketenethylenacetal<sup>22</sup>,  $Me_3Si-P=C(OSiMe_3)\text{-tert.-Butyl}^{26}$ , N-Trimethylsilylamino-N'-trimethylsilylimino-phosphan<sup>29</sup>, Sulfinyl-anilin<sup>39</sup>, N-Methylbenzaldimin-N-oxid<sup>45</sup>, Bis[Bis(trimethylsilyl)amino]germylen, Bis[Bis(trimethylsilyl)amino]stannylen<sup>51</sup>, Germaniumdichlorid-Dioxan<sup>52</sup>, Triethylcarbinol, Tri(n-butyl)carbinol<sup>83</sup>, Bis(trimethylsilyl)brommethan, Bis(trimethylsilyl)methyllithium<sup>67</sup>, Tris(trimethylsilyl)methyllithium<sup>69, 5b</sup>, 9,10-Dihydroanthracen-Lithium<sup>83</sup>,

9-(Trimethylsilyl)fluorenyl-Lithium<sup>84</sup>, Natriumbis(trimethylsilyl)-amid<sup>73</sup>.

Nicht selbst dargestellte Chemikalien:

(E)-Cycloocten, Triphenylmethylenphosphoran, Di(tert.-butyl)-schwefeldiimid, 3-Adamantyl-<sup>1</sup>4,1,2-thiadiazolin, 2,5-Diphenyl-1,2,3,4-tetrazol, 2,5-Diphenylisobenzofuran, Hexachlorocyclopentadien, Triphenylcarbinol, Diphenylphosphin, Tritylkalium, Lithium-tert.-butyl(trimethylsilyl)amid; allen Spendern, insbesondere dem Arbeitskreis Prof.Dr.Huisgen, sei an dieser Stelle herzlich gedankt.

## Versuche zu Teil I.

### Versuche zu Kapitel I.1.

#### *1.1.1.: Umsetzung von 1 mit Cyclohexen*

1.03g (3.3mmol) 1 wurden in 10ml Toluol aufgenommen und mit 1.00ml = 0.80g (9.8mmol) Cyclohexen versetzt. Nach achttündigem Rühren bei Raumtemperatur zeigte ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur unumgesetztes 1 bei  $\delta = 58$  an. Anschließendes Kochen unter Rückfluß vermochte ebenfalls keine Reaktion einzuleiten, so daß der Ansatz nicht aufgearbeitet wurde.

#### *1.1.2.: Umsetzung von 1 mit (E)-Cycloocten*

1.42g (4.5mmol) 1 wurden in 25ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mittels einer  $\text{N}_2$ -gefüllten Spritze mit 0.75ml = 0.64g (5.7mmol) (E)-Cycloocten versetzt. Nachdem die Mischung einen Tag bei Raumtemperatur gerührt worden war, zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum Signale bei  $\delta = 58$  (1) und 36 (Oxidationsprodukt), so daß offensichtlich keine Reaktion abgelaufen war.

#### *1.1.3. Umsetzung von 1 mit Ethylvinylether*

0.98g (3.2mmol) 1 wurden in 15ml Toluol gelöst und mit 0.26g (5.8mmol) Ethylvinylether versetzt. Es waren keine Anzeichen für das Einsetzen einer Reaktion zu erkennen. Nach 100 Tagen hatte sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal von 1 ein weiteres Signal bei  $\delta = 46.8$  gebildet, das einem Cycloaddukt zugeordnet werden könnte. Es war aber nicht möglich, aus der Mischung durch fraktionierte Kristallisation einen Reinstoff zu isolieren.

*1.1.4. Umsetzung von 1 mit Tris(trimethylsiloxi)ethen*

1.09g (3.4mmol) 1 wurden in 10 ml Toluol gelöst, mit 0.99g (3.4mmol) Tris(trimethylsiloxi)ethen versetzt und bei Raumtemperatur 14 Tage gerührt. Es war nur unumgesetztes 1 im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zu sehen.

*1.1.5. Umsetzung von 1 mit 1-Dimethylamino-2-methylpropen(1)*

1.22g (3.8mmol) 1, in 15ml Toluol gelöst, wurden bei Raumtemperatur tropfenweise mit 0.41g (4.7mmol) 1-Dimethylamino-2-methylpropen(1) versetzt. Auch nach 10 Tagen Kochen unter Rückfluß fanden sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur Signale bei  $\delta = 59$  (1) und 36 (Oxidationsprodukt).

*1.1.6. Umsetzung von 1 mit Tetrakis(dimethylamino)ethen*

1.02g (3.2mmol) 1 wurden bei Raumtemperatur in 15ml Toluol gelöst und tropfenweise mit 2.31g (4.1mmol) Tetrakis(dimethylamino)ethen versetzt. Nachdem keine auf eine Reaktion hindeutende Veränderung der Mischung beobachtet werden konnte, und auch fünftägiges Rühren bei Raumtemperatur keine Veränderung des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums erbrachte, wurde acht Tage unter Rückfluß gekocht. Doch auch das ließ das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal bei  $\delta = 59$  unverändert.

1.1.7. Darstellung von 3,3-Bis(ethoxi)-1-(2",2",6",6"-

tetramethylpiperidino)-1-boretan-spiro(3,9')-fluoren 4

1.20g (3.8mmol) 1, in 15ml Methylenchlorid gelöst, wurden bei Raumtemperatur mit 2.0ml = 1.75g (15.1mmol) 1,1-Bis(ethoxi)ethen versetzt. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur fand sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\delta = 47.3$ . Daraufhin wurde das Lösungsmittel und der Überschuß an Keten-acetal im Vakuum abkondensiert, der Rückstand in 10ml Hexan aufgenommen und bei  $-25^\circ\text{C}$  zur Kristallisation aufbewahrt. Es wurden nach Abfritten, Waschen mit gekühltem Pentan und Trocknen im ÖV 1.20g (2.8mmol = 73%) 4 vom Schmp.  $102-106^\circ\text{C}$ /Zersetzung erhalten.

Formel :  $\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{BNO}_2$  (431.43)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
|------------|-------|------|------|
| berechnet: | 78.32 | 8.45 | 3.26 |
| gefunden : | 74.26 | 7.35 | 2.77 |

Molmassenbestimmung (kryoskopisch, in Cyclohexan): 440

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.71-7.07$  (m, 8H, Fluorenyl-Protonen), 3.66 (m, 4H, Methylen-Einheiten der Ethoxi-Gruppen), 2.33 (s, 2H, Methylenprotonen am Boretan), 1.40-1.12 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.23 (t, 6H, Methyl-Einheiten der Ethoxi-Gruppen), 1.37 und 0.34 (2s, je 6H, Methylgruppen am tmp-Rest).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 46.7$  ( $h\nu = 430\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 147.65, 140.74$  (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 126.97, 125.71, 125.19, 119.20 (tertiäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 56.68, 55.51 (C-2/6 am tmp), 56.45 ( $\text{CH}_2$ -Kohlenstoffe der Ethoxi-Gruppen),  $\approx 56$  und  $\approx 37$  (Bor-gebundene Kohlenstoffe, beide breit), 39.61, 39.15 (C-3/5 am tmp), 33.14, 31.12 (Methylkohlenstoffe des tmp-Rests), 15.81 (C-4 am tmp), 14.80 (Methylkohlenstoffe der Ethoxi-Gruppen).

IR-Spektrum(Nujol/Hostaflon): Intensive Absorptionen bei 2960-2850, 1605, 1445, 1375, 1260, 1090, 800 und  $730\text{cm}^{-1}$ .

#### *1.1.8. Umsetzung von 1 mit Acetylen*

Acetylen-Gas, das zuvor mittels einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten Kühlfalle vom anhaftenden Aceton und mittels Schwefelsäure von Feuchtigkeitsspuren befreit wurde, perlte im langsamen Strom bei  $-25^{\circ}\text{C}$  durch eine Lösung von 1.15g (3.6mmol) 1 in 15ml Toluol. Ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte nach zwei Stunden Durchleiten und anschließendem Rühren bei Raumtemperatur nur unumgesetztes 1 bei  $\delta = 59$  und ein kleines Signal bei  $\delta = 35$ , das vermutlich aus der Reaktion von 1 mit mitgerissenem Aceton resultiert. Der gebildete bräunlich-schwarze Niederschlag enthielt laut  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kein Bor.

#### *1.1.9. Umsetzung von 1 mit Trimethylsilyl-ethin*

1.16g (3.7mmol) 1 wurden in 20ml Methylenchlorid gelöst und mit einer Lösung von 0.88g (8.9mmol) Trimethylsilyl-ethin in 5ml Hexan versetzt. Nach acht Tagen Rühren bei Raumtemperatur hatte sich eine rötlich fluoreszierende Lösung gebildet. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum waren zwei Signale bei  $\delta = 49.3$  und  $36.3$  im Verhältnis 1:2 zu erkennen. Es gelang nicht, durch fraktionierte Kristallisation aus Hexan und Toluol einen Reinstoff aus der Mischung zu isolieren.

1.1.10. Darstellung von 3-Phenyl-1-(2",2",6",6"-tetramethyl-  
piperidino)-(1-boretan(2))-spiro-(2,9')-fluoren 9a

Eine Lösung von 0.98g (3.1mmol) 1 in 15ml Methylenchlorid wurde bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.50ml = 1.39g (13.7mmol) Phenylethin in 5ml Methylenchlorid versetzt. Nach viertägigem Rühren bei Raumtemperatur zeigte das Reaktionsgemisch eine gelbe Fluoreszenz, und das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei  $\delta = 39$ . Daraufhin wurde alles Flüchtige im Vakuum abkondensiert und der ölige Rückstand in einer Mischung aus 20ml Pentan und 10ml Methylenchlorid aufgenommen. Beim Aufbewahren bei  $-25^\circ\text{C}$  erfolgte Kristallisation. Der Feststoff wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  abgefrittet, mit 20ml Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es wurden 1.04g (2.5mmol = 80%) 9a vom Schmp.  $225-229^\circ\text{C}$  erhalten.

Formel :  $\text{C}_{30}\text{H}_{32}\text{BN}$  (405.40)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 85.92 | 7.96 | 3.45 |
| gefunden : | 77.10 | 7.86 | 3.40 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.86-7.26$  (m, 8H, Fluorenyl-Protonen),  $7.09-6.59$  (m, 5H, Phenyl-Protonen),  $4.61$  (s, 1H, olefinisches Ring-CH),  $1.79$  (s, 12H, tmp-Methylgruppen),  $1.51$  (s, tmp-Ringprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 36.7$  ( $h\nu = 580\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 147.94, 142.4$  (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe),  $143.13$  (ipso-Kohlenstoff am Phenylrest),  $126.65$  (para-Kohlenstoff am Phenylrest),  $119.79$  (tertiärer Fluorenyl-Kohlenstoff),  $131.60, 127.72, 126.22, 125.68$  (restliche Kohlenstoffe der Fluorenyl-Gruppe und des Phenylrests, nicht eindeutig zuzuordnen),  $107.55$  (quartärer olefinischer Kohlenstoff im Boretanring),  $\approx 98$  (breit, B-gebundener olefinischer Kohlenstoff),  $\approx 47.5$  (breit, Fluorenyl-C-9),  $55.95, 55.60$  (C-2/6 am tmp-Ring),  $36.46, 35.49$  (C-3/5 am tmp-Ring),  $34.44, 32.93$  (tmp-Methylgruppen),  $14.68$  (C-4 am tmp-Ring).

IR-Spektrum(Nujol/Hostaflon): Intensive Absorptionen bei 3240 (olefinische C-H-Valenzschwingung), 3030-2940, 1595, 1495, 1460, 1375, 1260, 1095, 770, 750, 740 und 700cm<sup>-1</sup>.

1.1.11. Darstellung von 3-Diethylamino-1-(2",2",6",6"tetramethyl-piperidino)-<sup>2</sup>1-dihydroboret-spiro-4,9'-fluoren 5a

Eine Lösung von 1.22g (3.7mmol) 1 in 15ml Toluol wurden mit 1.60g (19.6mmol) Diethylamino-ethin, gelöst in 5ml Toluol, bei Raumtemperatur versetzt. Dabei konnte eine leicht exotherme Wärmetönung festgestellt werden. Nach 24 Stunden wurde das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 5ml Hexan aufgenommen. Nach einem Tag Stehen bei -15°C war Kristallisation erfolgt. Es wurden 1.23g (3.0mmol = 81%) 5a vom Schmp. 105°C/Zersetzung erhalten.

Formel : C<sub>28</sub>H<sub>37</sub>BN<sub>2</sub> (412.42)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 81.54 | 9.04 | 6.79 |
| gefunden : | 79.00 | 8.81 | 6.15 |

Molmasse : 412 (massenspektrometrisch,<sup>11</sup>B).

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.82-7.05 (m, 8H, Fluoren-Protonen), 4.89 (s, 1H, olefinisches Proton am Dihydroboret-Ring), 3.32 (q, 4H, NCH<sub>2</sub>-Protonen), 1.50 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 0.91 (s, 12H, tmp-Methylprotonen), 0.69 (breites Signal, 6H, Methylprotonen der NEt<sub>2</sub>-Gruppe).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 38.1 (h<sub>K</sub> = 390Hz).

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 151.65, 139.95 (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 126.19, 125.19, 123.56, 119.72 (tertiäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 159.6 (N-gebundener olefinischer Kohlenstoff im Vier-ring), ≈125 (breit, olefinisches BC), ≈61 (breit, Fluorenyl-BC).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3045, 2960-2840, 1575, 1460, 1440, 1380, 1340, 1300, 1275, 1130, 1045, 800 und  $760\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (70eV/50°C):

| m/e: | Int[%] | Zuordnung                  |
|------|--------|----------------------------|
| 412  | 100    | $[\text{M}]^+$             |
| 397  | 37     | $[\text{M}-\text{CH}_3]^+$ |
| 223  | 52     |                            |
| 164  | 26     |                            |
| 99   | 39     |                            |

#### 1.1.11. Umsetzung von 1 mit Bis(diethylamino)ethin

1.40g (4.5mmol) 1, in 10ml Toluol gelöst, wurden vorgelegt und mit 0.51g (4.5mmol) Bis(diethylamino)ethin in 5ml Toluol versetzt. Es war kein Anzeichen einer Reaktion festzustellen. Auch nach zehntägigem Rühren bei Raumtemperatur wurde durch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur unumgesetztes 1 bei  $\delta = 58$  und ein Zersetzungsprodukt bei  $\delta = 35$  aufgezeigt. Auf das Erhitzen der Mischung wurde aufgrund der Polymerisationstendenz des Acetylderivats verzichtet.

1.1.13. Darstellung von 3-Methyl-1-(2",2",6",6"-tetramethyl-  
piperidino)-1,2-bora-aza-fluoranthen 14c

In eine Lösung von 1.02g (3.3mmol) 1 in 10ml Toluol wurden 5.0ml über  $P_2O_5$  getrocknetes Acetonitril eindestilliert (Sdp.:78°C/745mm). Dabei nahm die Mischung eine braunrote Färbung an, die sich beim Rühren bei Raumtemperatur über Nacht in ein intensives Rot verwandelte. Anschließend wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Der rote ölige Rückstand wurde mit 10ml Hexan versetzt und mit 10ml Chloroform erneut in Lösung gebracht. Beim Abkühlen auf -25°C fielen nach Waschen und Trocknen im ÖV 0.81g (2.2mmol = 67%) rotes 14c vom Schmp.132-136°C an.

Formel :  $C_{24}H_{29}BN_2$  (356.32)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 80.88 | 8.23 | 7.62 |
| gefunden : | 71.42 | 7.85 | 6.48 |

$^1H-NMR(CDCl_3)$ :  $\delta$  = 8.04-7.09 (m, 7H, Fluoranthen-Protonen), 2.45 (s, 3H, Methylgruppe am Fluoranthen), 1.56 (br. s, 6H, tmp-Ringprotonen), 0.84 und 0.76 (2s, je 6H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}B-NMR(CDCl_3)$ :  $\delta$  = 31.7 ( $h_k = 810Hz$ ).

$^{13}C-NMR(CDCl_3)$ :  $\delta$  = 146.91, 141.22, 139.26 (quartäre Kohlenstoffe am Fluoranthen), 126.99, 126.27, 125.45, 125.27, 124.66, 123.19, 120.80, 120.01, 119.57 (tertiäre Kohlenstoffe am Fluoranthen und olefinische Kohlenstoffe), 49.63 (C-2/6 am tmp-Ring), 38.45 (C-3/5 am tmp-Ring), 31.62 (Methylkohlenstoffe am tmp), 18.20 (C-4 am tmp-Ring), 41.24 (3-Methylgruppe am Fluoranthen).

IR(Nujol/Hostafilon): intensive Absorptionen bei 3440, 2960-2840, 1745, 1640, 1595, 1445, 1380, 1275, 1255, 1235, 1170, 790, 735 und  $725cm^{-1}$ .

**1.1.14. Darstellung von 1-(2",2",6",6"-tetramethylpiperidino)-3-vinyl-1,2-bora-aza-fluoranthen 14d**

1.18g (3.6mmol) 1 wurden in 25ml Chloroform gelöst und bei 0°C mit 3.50ml = 2.80g (53.0mmol) frisch destilliertem Acrylnitril versetzt. Sofort stellte sich eine intensiv weinrote Färbung ein. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile im Vakuum abkondensiert. Das dabei zurückbleibende rote Öl wurde in einer Mischung aus 10ml Methylenchlorid und 5ml Hexan aufgenommen. Bei -78°C fielen 1.28g (3.4mmol = 95%) braun-orange Kristalle von 14d, Schmp. 104-107°C, an.

**Formel** :  $C_{25}H_{29}BN_2$  (368.39)

|                  |       |      |      |
|------------------|-------|------|------|
| <b>Analyse</b> : | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet:       | 81.52 | 7.94 | 7.61 |
| gefunden :       | 80.91 | 7.55 | 6.37 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.92-7.11 (m, 7H, Protonen am Fluoranthen), 6.72 (dd, 1H, vinylisches Proton geminal zum Fluoranthen), 5.77 (dd, 1H, vinylisches Proton cis-ständig zum Fluoranthen), 3.29 (dd, 1H, vinylisches Proton trans zum Fluoranthen), 3.00-2.23 (Verunreinigungen), 1.54 (br. s, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.10, 1.06 (2s, je 6H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}B$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 33.0 ( $h\nu = 730Hz$ ).

$^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 147.46, 139.81, 138.71, 138.03 (quartäre Fluoranthen-Kohlenstoffe), 127.89, 127.66, 127.19, 126.91, 126.13, 125.72, 125.23, 124.41, 123.80, 122.93, 119.89, 119.36 (tertiäre Aryl-Kohlenstoffe und olefinische Kohlenstoffe), 46.27, 45.93 (C-2/6 am tmp-Ring), 36.25 (C-3/5 am tmp), 33.46, 33.19, 31.26, 30.96 (tmp-Methylkohlenstoffe), 14.70 (C-4 am tmp-Ring), Verunreinigung bei 53.62 (Methylenchlorid).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3350 (N-H-Valenzschwingung), 2960-2840, 1720, 1450, 1370, 1170, 1130, 765 und  $755\text{cm}^{-1}$ .

1.1.15. Darstellung von 3-(1-Cyano-2-(1,3)-dioxolaniden)-vinyl-1-(2",2",6"6"-tetramethylpiperidino)-1,2-bora-aza-fluoranthen 14e

0.89g (6.5mmol) Dicyanketen-ethylenacetal wurden in 20ml Toluol suspendiert und zu einer Lösung von 1.36g (4.3mmol) 1 getropft. Die Mischung färbte sich langsam rot. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur wurde das Gemisch für zwei Tage unter Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen auf Raumtemperatur fiel ein rotvioletter Feststoff aus. Die Suspension wurde zur Vervollständigung der Kristallisation auf  $-25^{\circ}\text{C}$  abgekühlt. Der Feststoff wurde abgefrittet, zweimal mit je 10ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.24g (2.7mmol = 64%) 14e vom Zersetzungspunkt 260-265°C.

Formel :  $\text{C}_{28}\text{H}_{30}\text{BN}_3\text{O}_2$  (451.38)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
|------------|-------|------|------|
| berechnet: | 74.51 | 6.70 | 9.31 |
| gefunden : | 74.98 | 7.34 | 7.65 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 8.61-7.16 (m, 7H des Fluoranthen-Systems und  $\text{CHCl}_3$ ), 4.64 (s, 4H, Dioxolan-Ringprotonen), 1.65 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.12 (s, 12H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 30.2.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 170.25 (Ketenacetal-Kohlenstoff im Dioxolan-Ring), 145.77, 139.24, 137.08, 135.95 (quartäre Fluoranthen-Kohlenstoffe), 127.45, 126.81, 125.74, 125.49, 123.60, 122.95, 122.58, 121.91, 119.86, 119.52, 117.12, 116.71 (restliche Fluoranthen-Kohlenstoffe, Nitril-Kohlenstoff und Nitril-substituierter olefinischer Kohlenstoff).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3395, 3370, 3340 (N-H-Valenzschwingungen), 2960-2840, 1610, 1595, 1520, 1460, 1435, 1265, 1235, 1085, 1020, 940, 920, 850, 760 und  $750\text{cm}^{-1}$ .

**1.1.16. Darstellung von 1-(tert.-Butyl)-4-tert.-butylimino-5-(tert.-butyliminovinylyden)-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,2-azaborolidin-spiro(4,9')-fluoren 15b**

1.50g (4.8mmol) 1, gelöst in 25ml Toluol, wurden mittels einer  $\text{N}_2$ -gefüllten Spritze mit 1.0ml (0.74g = 8.9mmol) tert.-Butylisonitril versetzt. Unter exothermer Reaktion bildete sich sofort ein orangegelber Niederschlag. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur hatte sich dieser wieder aufgelöst, so daß die Mischung auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt wurde. Die dabei entstandenen Kristalle wurden durch Abpipettieren von der Mutterlauge abgetrennt und aus siedendem Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 1.38g (2.4mmol = 51%) 15 vom Schmp.  $183-185^\circ\text{C}$ /Zers.

Formel :  $\text{C}_{37}\text{H}_{53}\text{BN}_4$  (564.64)

Molmasse : 481 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ )

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 78.70 | 9.46 | 8.15 |
| gefunden : | 75.34 | 8.36 | 8.73 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.50-7.12 (m, 8H des Fluoren-Systems), 2.15-1.73 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.61, 0.82 und 0.75 (3s, je 9H, die drei N-tert.-Butylgruppen), 1.50 und 1.47 (2s, je 6H, tmp-Methylgruppen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 35.5 ( $h\nu = 620\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 191.88 (zentraler Ketenimin-Kohlenstoff), 149.35 (breit, Bor-gebundener Kohlenstoff), 146.80, 145.77, 139.95 (quartäre Kohlenstoffe am Fluoren), 140.76, 127.79, 126.87, 126.49, 126.35, 125.70, 125.59, 124.02, 119.71, 119.42 (restliche Fluoren-Kohlenstoffe), 97.80 (terminaler Ketenimin-Kohlenstoff), 59.15, 59.01, 56.06 (quartäre Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 51.81 (C-2/6 am tmp-Ring), 38.16 (C-3/5 am tmp-Ring), 30.93 Methylkohlenstoffe des tmp-Rings), 30.14, 29.79, 28.62 (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 19.01 (C-4 am tmp-Ring).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3000-2860, 2010 (Ketenimin-Bande), 1625 (Ketimin-Bande), 1440, 1375, 1355, 1335, 1295, 1195, 1130, 995, 775 und  $735\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (70eV,  $50^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                                      |
|-----|----------------|------------------------------------------------|
| 481 | 24             | $[\text{M-CNCMe}_3]^+$                         |
| 424 | 84             | $[\text{481-tert.-Butyl}]^+ \quad m^* = 373.8$ |
| 368 | 100            | $[\text{424 - Isobuten}]^+ \quad m^* = 319.4$  |
| 341 | 47             | $[\text{481 - tmp}]^+$                         |
| 244 | 15             |                                                |
| 235 | 21             |                                                |
| 203 | 35             |                                                |
| 191 | 22             |                                                |
| 165 | 39             | Fluorenyl-Ion                                  |
| 126 | 71             | $[\text{tmp-CH}_3]^+$                          |

**1.1.17. Darstellung von 1-Phenyl-3-(2'',2'',6'',6''-(  
tetramethylpiperidino)-1,2,3-aza-oxaborolidin-  
spiro-(4,9')-fluoren-spiro-(5,9'')-fluoren 17a**

0.89g (2.9mmol) 1 wurden in 10ml Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur langsam mit einer Lösung von 1.20g (9.8mmol) frisch destilliertem Nitrobenzol in 10ml Chloroform versetzt. Dabei lief eine exotherme Reaktion ab, die die Lösung zum Sieden erwärmte. Die Farbe der Mischung veränderte sich dabei nach oliv. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur waren noch zwei Signale bei  $\delta = 36$  und 28 im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zu sehen. Das Lösungsmittel und überschüssiges Nitrobenzol wurden im Vakuum abkondensiert, wobei ein gelb gefärbter, fester Rückstand anfiel. Er wurde in 15ml Hexan digeriert, durch Zugabe von 5ml Chloroform wieder in Lösung gebracht und die Lösung auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der dabei entstandene Feststoff wurde durch Abpipettieren vom Lösungsmittel befreit, mit 10ml auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühltem Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Es wurden 0.78g (1.4mmol = 96%) 17a vom Schmp.  $185-189^\circ\text{C}$ /Zers. isoliert. In der Lösung fand sich nur noch das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal des als Nebenprodukt anfallenden 1,3,2,4-Dioxadiboretans 16a.

Formel :  $\text{C}_{41}\text{H}_{39}\text{BN}_2\text{O}$  (586.60)

Molmasse : 586 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ )

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 83.95 | 6.70 | 4.78 |
| gefunden : | 79.06 | 6.64 | 4.55 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.38-6.62$  (m, 21H, Aryl-Protonen), 1.57 (s, 12H, tmp-Methylprotonen), 1.24 (br. s, tmp-Ringprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 35.6$ .

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 148.71, 141.87, 140.69, 129.96, 128.35, 128.06, 127.35, 126.60, 126.58, 126.54, 125.31, 121.19, 119.21, 116.59 (Aromaten-Kohlenstoffe der beiden Fluorenyl-Einheiten und der N-Phenylgruppe), 86.17 (C-9 des nicht Bor-gebundenen Fluoren-Rests), 65 (C-9 des Bor-gebundenen Fluoren-Rests), 55.11 (C-2/6 des tmp), 39.03 (C-3/5 des tmp), 32.11 (tmp-Methylgruppen), 15.33 (C-4 des tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3020-2920, 1595, 1490, 1445, 1370, 1340, 1140, 750 und  $735\text{cm}^{-1}$ .

**Massenspektrum** (70eV,  $40^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                                              |
|-----|----------------|--------------------------------------------------------|
| 586 | 41             | Molekülion <sup>+</sup>                                |
| 418 | 5              | (M - Fluorenyliden) <sup>+</sup>                       |
| 331 | 76             | (418 - $\text{NC}_6\text{H}_5$ ) <sup>+</sup>          |
| 316 | 24             | (316 - $\text{CH}_3$ ) <sup>+</sup>                    |
| 255 | 100            | (Fluorenyliden= $\text{NC}_6\text{H}_5$ ) <sup>+</sup> |
| 191 | 47             | (Fluorenyliden= $\text{B-O}$ ) <sup>+</sup>            |
| 165 | 58             | (Fluorenyl) <sup>+</sup>                               |
| 126 | 32             | (tmp - $\text{CH}_3$ ) <sup>+</sup>                    |

**1.1.18. Darstellung von 1-Methyl-3-(2'',2'',6'',6'''-  
tetramethylpiperidino)- 1,2,3-aza-oxaborolidin-  
spiro-(4,9')-fluoren-spiro-(5,9'')-fluoren 17b**

1.13g (18.5mmol) frisch destilliertes Nitromethan wurden in 5ml Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 1.11g (3.5mmol) 1 in 15ml Chloroform getropft, wobei sich die Mischung zum Sieden erwärmte und eine orange Färbung annahm. Anschließend wurde zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, alle flüchtigen Anteile im Vakuum bei einer Badtemperatur von 40°C abkondensiert und der blaßgelbe Rückstand in 20ml Hexan aufgenommen, bei Raumtemperatur ½ Stunde gerührt und der Feststoff abgefrittet. Es fielen 0.91g (1.7mmol = 98%) 17b an, das sich ab 140°C zu zersetzen beginnt. In der Lösung wurde wiederum das Nebenprodukt 16a anhand des <sup>11</sup>B-NMR-Spektrums (δ = 28.2) nachgewiesen.

Formel : C<sub>36</sub>H<sub>37</sub>BN<sub>2</sub>O (524.53)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 82.49 | 7.11 | 5.34 |
| gefunden : | 72.79 | 7.23 | 5.08 |

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.85-6.85 (m, 16H, Fluoren-Protonen), 2.22 (s, 3H, N-gebundene Methylgruppe), 1.54-0.67 (m, 18H, tmp-Protonen).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 35.6.

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 139.85, 129.08, 128.31, 126.49, 126.36, 126.00, 125.71, 125.61, 119.76, 119.43 (Fluorenyl-Kohlenstoffe, genaue Zuordnung nicht möglich), 86.78 (C-9 des nicht Bor-gebundenen Fluorenyl-Rests), 55.00 (C-2/6 am tmp-Ring), 39.48 (N-gebundener Methylkohlenstoff), 38.47 (C-3/5 am tmp-Ring), 32.07, 31.64 (tmp-Methylkohlenstoffe), 15.39 (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3020-2920, 1595, 1490, 1445, 1370, 1340, 1140, 750 und 735cm<sup>-1</sup>.

*1.1.19. Umsetzung von 1 mit 3,3-Dimethyl-1-trimethylsilyl-2-trimethylsiloxi-1-phosphabuten(1)*

1.10g (3.5mmol) 1 wurden in 25ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 0.91g (3.5mmol) des Phosphaalkens in etwa 10ml Pentan versetzt. Dabei waren keine Anzeichen auf eine Reaktion erkennbar. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur unumgesetztes Ausgangsmaterial ( $\delta = 59$ ). Nach dreitägigem Erhitzen der Mischung unter Rückfluß fanden sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben dem Signal von 1 nur kleine Signale bei  $\delta = 35$  (Oxidationsprodukt) und 18 ( $\text{B}(\text{OR})_3$ ).

*1.1.20. Umsetzung von 1 mit Triphenyl(methylen)phosphoran*

1.51g (4.8mmol) 1 wurden bei Raumtemperatur in 20ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 1.30g (4.8mmol) Triphenyl(methylen)phosphoran in 20ml Toluol versetzt und anschließend zehn Tage bei Raumtemperatur gerührt. Neben dem Signal von 1 bei  $\delta = 59$  waren nur kleine Signale bei  $\delta = 44$  und 36 (Oxidationsprodukt) zu erkennen. Erhitzen der Mischung unter Rückfluß erhöhte lediglich die Intensität des Signals bei  $\delta = 36$ .

*1.1.21. Umsetzung von 1 mit N-(Trimethylsilyl)amino-N'-(trimethylsilyl)iminophosphan*

1.15g (3.6mmol) 1 wurden in 25ml Methylenchlorid gelöst und mit 0.90g (3.6mmol) des Aminoiminophosphans in 20ml Methylenchlorid versetzt. Da offensichtlich keine Reaktion einsetzte ( $\delta^{11}\text{B} = 59$ ), wurde die Mischung 24 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Neben unumgesetztem 1 war danach zusätzlich ein kleines Signal bei  $\delta = 35$  zu erkennen, das vermutlich von einem Oxidationsprodukt herrührt. Ab-

kondensieren des Lösungsmittels und Fortsetzen des Erhitzens in Toluol als Lösungsmittel führte zu weiterem Anwachsen des Signals der Verunreinigung bei  $\delta^{11}\text{B} = 35$ .

### 1.1.22. Darstellung von Fluorenyliden-triphenylphosphoran 21

0.91g (2.9mmol) 1 wurden in 20ml Toluol vorgelegt, mit einer Lösung von 1.03g (2.9mmol) (p-Methylphenylimino)-triphenyl-phosphoran in 15ml Toluol versetzt und 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Danach hatte sich ein zitronengelber Niederschlag gebildet, der abgefrittet, mit 10ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Es wurden 0.85g (2.0mmol = 71%) Fluorenyliden-triphenylphosphoran 21 vom Schmp. 255°C (Lit.<sup>31</sup>: 253-254°C) erhalten. Die Mutterlauge enthielt nur ein Signal im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum bei  $\delta = 40.2$  (h $\frac{1}{2}$  = 700Hz). Es gelang aber nicht, ein weiteres Produkt durch fraktionierte Kristallisation in Substanz zu isolieren.

Formel :  $\text{C}_{31}\text{H}_{23}\text{P}$  (426.39)

|            |       |      |
|------------|-------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] |
| berechnet: | 87.28 | 5.44 |
| gefunden : | 85.04 | 5.52 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.87\text{--}6.30$  (m, Arylprotonen der Phenyl- und Fluorenyl-Gruppen).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 143.69, 137.57$  (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 134.48, 134.03, 122.85, 116.50 (tert.-Fluorenyl-Kohlenstoffe), 119.48 (P-gebundener Kohlenstoff des Fluorens), 132.70 (ipso-Kohlenstoffe der Phenylgruppen), 129.45, 128.89 (ortho- und meta-Kohlenstoffe der Phenylgruppen), 115.98 (para-Kohlenstoffe der Phenylgruppen).

$^{31}\text{P-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 9.1$ .

IR(Nujol/Hostafilon): intensive Absorptionen bei 2980-2835, 1600, 1580, 1570, 1460, 1425, 1370, 1300, 1205, 1180, 1145, 1110, 1095, 1085, 1015, 990, 750, 745, 720, 690, 685, 590, 535, 515 und 505cm<sup>-1</sup>.

1.1.23. Darstellung von 1-(Phenyl)-2-(2",2",6",6"-tetramethyl-  
piperidino)-1,2-azaboretidin-4-thion-spiro-(3,9')-fluoren

36

0.42g (1.3mmol) 1, in 10ml Toluol gelöst, wurden mit 1.0ml Phenylisothiocyanat versetzt. Es waren keine Anzeichen einer Reaktion erkennbar. Nach 15 Stunden Rühren bei Raumtemperatur zeigte das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal bei  $\delta$  = 36.4. Daraufhin wurden alle leichtflüchtigen Bestandteile abkondensiert und der Rückstand in 15ml Hexan aufgenommen. Beim Abkühlen der Lösung auf -25°C erfolgte Kristallisation. Die überstehende Lösung wurde abpipettiert, der Feststoff im ÖV getrocknet. Es konnten 0.50g (1.1mmol = 85%) des Azaboretidins 36 vom Schmp. 191-196°C gewonnen werden.

Formel : C<sub>29</sub>H<sub>31</sub>BN<sub>2</sub>S (450.45)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
|------------|-------|------|------|
| berechnet: | 77.32 | 6.93 | 6.22 |
| gefunden : | 73.97 | 7.12 | 5.93 |

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 7.75-7.19 (m, 13H, Aryl-Protonen von Fluoren- und Phenyl-Gruppe), 1.44 (s, 6H, tmp-Ringprotonen), 0.87 (s, 12H, tmp-Methylprotonen).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 36.2 (h<sub>K</sub> = 530Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 218.07 (Thioamid-Kohlenstoff), 147.26, 141.28 (quartäre Fluorenyl-Aromatenkohlenstoffe), 140.27 (ipso-Kohlenstoff am S-gebundenen Aromaten), 129.05 (para-Kohlenstoff des S-gebundenen Aromaten), 128.96, 128.02, 127.14, 126.88, 123.40, 120.24 (restliche Aromaten-Kohlenstoffe), 55.18 (C-2/6 am tmp), 36.42 (C-3/5 am tmp), 31.79 (Methylkohlenstoffe am tmp), 14.71 (C-4 am tmp),  $\text{BC}$  nicht beobachtet.

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 2965-2860, 1595, 1490, 1470, 1445, 1360, 1340, 1260, 1240, 1175, 1130, 740 und  $705\text{cm}^{-1}$ .

**Massenspektrum** (70e/60°C):

| m/e | Int[%] | Zuordnung:                                        |
|-----|--------|---------------------------------------------------|
| 450 | 7      | $[\text{M}]^+$                                    |
| 299 | 42     | $[\text{Fluoren}=\text{C}(\text{NPh})\text{S}]^+$ |
| 267 | 41     | $[\text{Fluoren}=\text{CNPh}]^+$                  |
| 240 | 6      |                                                   |
| 208 | 5      | $[\text{Fluoren}=\text{C}=\text{S}]^+$            |
| 190 | 9      | $[\text{Fluoren}=\text{C}=\text{N}]^+$            |
| 165 | 86     | Fluorenyl-Kation                                  |
| 135 | 66     | $[\text{PhNCS}]^+$                                |
| 126 | 100    | $[\text{tmp}-\text{CH}_3]^+$                      |
| 109 | 16     |                                                   |

1.1.24. Darstellung von 1-Cyclohexyl-4-(cyclohexylimino)-  
2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-spiro-(3,9')-  
fluoren 37

1.20g (5.9mmol) Dicyclohexyl-carbodiimid wurden in eine auf -25°C gekühlte Lösung von 0.83g (2.6mmol) 1 in 15ml Toluol eindestilliert. Beim Auftauen auf Raumtemperatur färbte sich die Mischung hellbraun. Das <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum wies danach nur noch ein Signal bei δ = 35 auf. Daraufhin wurde das Lösungsmittel bis auf ein Restvolumen von 10ml abgezogen und die Lösung mit 15ml Hexan versetzt. Bei -78°C fiel ein farbloser Feststoff an, der abgefrittet, mit 10ml auf -78°C gekühltem Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 0.90g (1.7mmol = 65%) des Azaboretidins 37 vom Schmp. 153-156°C (Zers.).

Formel : C<sub>38</sub>H<sub>48</sub>BN<sub>3</sub> (521.60)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 80.60 | 9.28 | 8.06 |
| gefunden : | 80.02 | 9.65 | 8.73 |

Molmasse : 540 (kryoskopisch, Cyclohexan)

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.80-7.19 (m, 8H, Fluorenyl-Protonen), 3.61 und 2.80 (zwei m, je 1H, Protonen der Cyclohexylgruppen geminal zu den Stickstoffen), 1.92-1.14 (m, tmp-Ringprotonen und restliche Cyclohexyl-Protonen), 0.91 (s, 12H, tmp-Methylprotonen).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 34.5 (h<sub>1/2</sub> = 650Hz).

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 156.92 (Amidin-Kohlenstoff), 148.50, 140.08 (quartäre Aryl-Kohlenstoffe), 126.29, 125.32, 123.27, 119.85 (restliche Aryl-Kohlenstoffe), ≈61 (breit, BC),

tmp-rest: 53.20 (C-2/6), 38.02 (C-3/5), 31.77 (Methyl-Kohlenstoffe), 15.26 (C-4),

Cyclohexyl-Gruppen: 57.13, 55.54 (2d, NC), 34.05, 30.31, 26.66, 24.39 (4t, je 2C), 25.56, 24.65 (2t, je 1C).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3000-2840, 2120 (schwach, Carbodiimid als Verunreinigung), 1675 (C=N-Valenzschwingung), 1470, 1440, 1415, 1360, 1305, 1235, 995, 895, 750 und  $730\text{cm}^{-1}$ .

1.1.25. Darstellung von tert.-Butylimino-2,2,6,6-tetramethyl-piperidinoboran 40, und Bis(fluorenyliden) 43

2.00g (6.8mmol) 1 wurden in 40ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 1.01g (6.9mmol) N,N'-Di(tert.-butyl)schwefeldiimid in 15ml Hexan versetzt und zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Ein anschließend aufgenommenes  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte nur ein einziges Signal bei  $\delta = 5.3$ . Daraufhin wurde das Lösungsmittel abgezogen, der rote, ölige Rückstand mit 10ml Hexan versetzt, auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt und die dabei anfallenden roten Nadeln abgefrittet, in der Kälte mit wenig Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Hexan wurden 0.15g einer rotorangen Substanz Bis(fluorenyliden) 43 (0.5mmol = 13%) vom Schmp.  $185^\circ\text{C}$ /Zers. (Lit.<sup>38a</sup>:  $188^\circ\text{C}$ ) isoliert.

Formel :  $\text{C}_{26}\text{H}_{16}$  (328.42)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
|------------|-------|------|------|
| berechnet: | 95.09 | 4.91 | 0.00 |
| gefunden : | 93.99 | 6.19 | 0.00 |

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.42$ - $7.08$  (m, Aromaten-Protonen), 1.64, 1.28, 1.15 (3s,  $\leq 10\%$  der Integration, Verunreinigungen).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 141.28$ , 140.98 (quartäre Aryl-Kohlenstoffe), 138.26 (olefinische Kohlenstoffe), 129.12, 126.81, 126.71, 119.85 (tertiäre Aryl-Kohlenstoffe), Verunreinigungen bei 63.97 und 29.50.

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 2960-2850, 1600 (schwach), 1470, 1440, 760, 735 und  $715\text{cm}^{-1}$ .

*Massenspektrum (70eV, 50°C):*

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung         |
|-----|----------------|-------------------|
| 328 |                | [M] <sup>+</sup>  |
| 164 |                | [M] <sup>++</sup> |

Die Mutterlösung wurde im Vakuum von allen leichtflüchtigen Komponenten befreit, und der ölige Rückstand der Vakuum-destillation unterworfen. Bei einer Badtemperatur von 110°C gingen im ÖV 0.65g (2.9mmol = 43%) des Aminoiminoborans 40 in Form einer schwach gelblichen Flüssigkeit über.

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.53 (s, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.19 (s, 12H, tmp-Methylprotonen), 1.16 (s, 9H, tert.-Butylprotonen).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.0 (h<sub>1/2</sub> = 235Hz), Verunreinigungen bei δ = 31.5, 27.8.

<sup>11</sup>B-NMR(Hexan): δ = 4.7 (h<sub>1/2</sub> = 165Hz), Verunreinigungen bei δ = 36.6, 32.9, 28.1.

Anteil der Verunreinigungen in beiden Lösungsmitteln weniger als 10%.

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 55.28 (quartärer Kohlenstoff der tert.-Butylgruppe), 51.18 (C-2/6 der tmp-Gruppe), 38.15 (C-3/5 der tmp-Gruppe), 34.70 (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppe), 31.81 (Methylkohlenstoffe der tmp-Gruppe), 17.37 (C-4 der tmp-Gruppe), daneben Verunreinigungen im Aromatenbereich.

IR(Nujol/Hostafon): intensive Absorptionen bei 2990-2830, 1979 (N=B=N-Bande; <sup>10</sup>B-Isotopenschulter bei 2025cm<sup>-1</sup>), 1355, 1240, 1175, 1130, 1020 und 730cm<sup>-1</sup>.

1.1.26. Darstellung von 2-Phenyl-3-(2",2",6",6"-

tetramethylpiperidino)-1,2,3-thia-aza-boretidin-S-oxid-  
spiro-(4,9')-fluoren 44

1.47g (4.6mmol) 1 wurden in 25ml Toluol gelöst und mit einer Lösung von 1.58g (11.7mmol) Sulfinylanilin in 5ml Hexan versetzt, wobei sich die Mischung leicht erwärmte. Danach wurde eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert und der Rückstand in 20ml Hexan gelöst und auf -25°C gekühlt. Die Lösung wurde in der Kälte vom Feststoff abpipettiert und auf 10ml eingengt. Nach erneutem Abkühlen auf -25°C konnte durch Abfritten eine zweite Fraktion gewonnen werden, die Ausbeute am Thia-azaboretidin 44 betrug 1.31g (2.9mmol = 63%), Schmp. 195-198°C/Zers.

Formel :  $C_{28}H_{31}BN_2OS$  (454.45)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 74.00 | 6.88 | 6.17 |
| gefunden : | 77.07 | 6.33 | 5.69 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.91-7.15 (m, 13H, Arylprotonen der Fluoren- und Phenylgruppe), 1.61-0.99 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.28 (s, 12H, tmp-Methylprotonen), Verunreinigung bei 2.39 (Toluol).

$^{11}B$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 36.3 (h $\nu$  = 890Hz).

$^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 147.62, 144.68, 142.03, 140.19 (quartäre Aromatenkohlenstoffe und para-Kohlenstoff der Phenylgruppe), 128.63, 128.17, 125.04, 124.00, 123.53, 119.56, 118.93 (restliche Aryl-Kohlenstoffe), 67.5 (breit,  $BCl_3$ ), 53.84 (C-2/6 am tmp), 41.24 (C-3/5 am tmp), 28.38 (tmp-Methylgruppen), 17.38 (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3060-2860, 1595, 1580, 1485, 1440, 1375, 1285, 1265, 1175, 1035, 755, 745, 735, 695 und 645cm $^{-1}$ .

1.2.1. Darstellung von (5-Adamantyl- $\Delta^2$ -1,3,4-thiadiazolino)-  
fluorenyl-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)boran 51

Zu einer Lösung von 1.56g (5.0mmol) 1 wurden bei Raumtemperatur 0.99g (4.8mmol) des Adamantyl-thiadiazolins zugegeben, wobei leichte Selbsterwärmung der Mischung zu beobachten war. Beim Erwärmen auf 70°C war kaum Gasentwicklung festzustellen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur zeigte ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum mit  $\delta = 35.6$  die vollständige Abreaktion von 1 an. Alle leichtflüchtigen Bestandteile wurden danach im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 20ml Hexan aufgenommen und zur Kristallisation bei -78°C aufbewahrt. Es kamen nach Abfristen, Waschen mit kaltem Pentan und Trocknen im ÖV 1.04g (2.0mmol = 41%) 51 vom Schmp. 206-208°C/Zers. zur Auswaage.

Formel :  $\text{C}_{33}\text{H}_{42}\text{BN}_3\text{S}$  (523.61)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 75.70 | 8.09 | 8.03 |
| gefunden : | 73.01 | 8.04 | 6.36 |

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.72$ - $7.14$  (s, 8H, Aromatenprotonen am Fluoren), 4.89 (s, 1H, Proton am Thiadiazolin-Ring), 3.56 (s, H-9 am Fluoren), 2.31-0.49 (m, 32H, Protonen der Adamantyl- und der Tetramethylpiperidino-Gruppe).

$^{11}\text{B}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 36.5$  ( $h\nu = 920\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 181.60$  (ungesättigter Kohlenstoff im Thiadiazolin-Ring), 148.40, 139.85 (quartäre Fluorenyl-Aromatenkohlenstoffe), 127.82, 126.26, 124.70, 119.85 (tertiäre Fluorenyl-Aromatenkohlenstoffe), 90.80 (spirocyclischer Kohlenstoff zwischen Adamantan und Thiadiazolin), 55.48 (C-2/6 am tmp), 39.38 (C-3/5 am tmp), 34.77 (Methylkohlenstoffe am tmp), 16.00 (C-4 am tmp), 39.25, 39.19, 38.70, 38.34, 37.17, 37.01, 36.62, 26.70, 26.25 (Adamantan-Kohlenstoffe), Signale von Verunreinigungen bei  $\delta =$

128.37, 127.27, 126.13, 52.65, 39.55, 38.34, 32.65, 32.23 und bei 1.02 (Schliffett).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 2980-2820, 1640, 1445, 1375, 1360, 1255, 795 und 735cm<sup>-1</sup>.

1.2.2. Darstellung von 1,3-Diphenyl-4-(2'',2'',6'',6''-tetramethyl-piperidino)- $\Delta^1$ -2,3,4-diazaborolin-spiro-(5,9')-fluoren 54a

Eine Mischung aus 0.98g (3.1mmol) 1 und 0.66g (3.0mmol) 2,5-Diphenyl-1,2,3,4-tetrazol wurde in 10ml Xylol (Isomerengemisch) aufgenommen und 36 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Anschließend zeigte ein <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum mit  $\delta$  = 42 die vollständige Umsetzung von 1 an. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und bei -25°C zur Kristallisation gebracht. So wurden 1.09g (2.9mmol = 69%) des Diazaborolins 54a als rotbrauner Feststoff von Schmp. 174-178°C isoliert.

Formel : C<sub>25</sub>H<sub>36</sub>BN<sub>3</sub> (509.51)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 82.51 | 7.12 | 8.25 |
| gefunden : | 82.59 | 7.17 | 8.05 |

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 8.19-6.99 (m, 18H, Aryl-Protonen, keine Unterscheidung möglich), 2.35 (Xylol als Verunreinigung), 1.50-0.78 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 0.99 und 0.17 (2s, je 6H, tmp-Methylprotonen).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 42.0 (h $\frac{1}{2}$  = 960Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 161.08 (Hydrazon-Kohlenstoff im Ring), 145.28 (quartärer Aryl-Kohlenstoff des C-gebundenen Phenylrings), 144.99, 142.06 (quartäre Kohlenstoffe des Fluorens), 132.40 (quartärer Kohlenstoff der N-gebundenen Phenylgruppe), 129.38, 128.99, 128.73, 128.57, 128.37, 127.95, 126.68, 126.62, 126.52, 125.41, 125.19, 123.79, 121.32, 120.63 (restliche Aryl-Kohlenstoffe, nicht eindeutig zuzuordnen), 52.42 (C-2/6 vom tmp), 40.46 (C-3/5 am tmp), 31.55, 28.26 (tmp-Methylkohlenstoffe), 17.79 (C-4 vom tmp).  
 $\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 2980-2860, 1600, 1490, 1440, 1380, 1365, 1325, 1275, 1175, 1030, 1015, 765, 755, 740 und  $690\text{cm}^{-1}$ .

**1.2.3. Darstellung von 1-Methyl-5-phenyl-3-(2",2",6",6"-tetra-methylpiperidino)-2,1,3-oxa-azaborolidin-spiro-(4,9')-fluoren 55**

0.91g (2.8mmol) 1 wurden in 10ml Toluol vorgelegt und langsam mit einer Lösung von 0.40g (3.0mmol) Phenyl-N-methylnitron in 5ml Toluol versetzt. Dabei war eine leichte Erwärmung festzustellen. Nach 90-minütigem Rühren war im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal bei  $\delta$  = 34.7 zu finden. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum abkondensiert und gegen die gleiche Menge Hexan ersetzt. Bei  $-20^\circ\text{C}$  kristallisierte das Oxa-azaborolidin und konnte durch Abfritten, Waschen mit Hexan und Trocknen im ÖV isoliert werden. Ausbeute: 0.85g (1.9 mmol = 67%), Schmp.  $160-162^\circ\text{C}$ .

Formel :  $\text{C}_{30}\text{H}_{35}\text{BN}_2\text{O}$  (450.44)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 80.00 | 7.83 | 6.22 |
| gefunden : | 76.52 | 7.77 | 5.40 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.93-7.11 (m, 13H, Aryl-Protonen von Fluorenyl- und Phenyl-Gruppe), 4.33 (s, 1H, benzylisches Proton), 2.87 (s, 3H,  $\text{NCH}_3$ -Gruppe), 1.73-1.17 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.10 und 1.01 (2s, je 3H, zwei tmp-Methylgruppen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 34.7 ( $h\nu = 500\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 142.26, 140.62 (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 134.66 (ipso-Kohlenstoff der Phenylgruppe), 128.51, 127.30, 126.85, 126.49, 126.29, 126.06, 125.58, 119.67 (restliche Aromatenkohlenstoffe, nicht eindeutig zuzuordnen), 86.85 (benzyli-scher Kohlenstoff im Ring), 46.32 (N-gebundener Methylkohlenstoff), 54.01 (C-2/6 des tmp), 36.78 (C-3/5 des tmp), 31.55 (zwei Methylkohlenstoffe des tmp), 29.66 und 28.89 (die anderen beiden tmp-Methylkohlenstoffe), 15.26 (C-4 des tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 2960-2850, 1445, 1385, 1375, 1345, 1260, 1095, 1010, 800, 740, 730 und  $700\text{cm}^{-1}$ .

#### 1.2.4. Darstellung von 5-Mesityl-3-(2",2",6",6"-tetramethyl-

#### piperidino)- $\Delta^2$ -2,1,3-oxa-azaborolin-spiro-(4,9')-fluoren 56

Zu einer Lösung von 0.83g (2.6mmol) 1 in 10ml Toluol wurden 0.50g (3.1mmol) Mesitylnitriloxid gegeben. Die Lösung erwärmte sich dabei spürbar, nach halbstündigem Rühren zeigte ein  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ein Signal bei  $\delta$  = 38.2. Die Lösung wurde auf die Hälfte ihres Volumens eingeeengt und auf  $-20^\circ\text{C}$  abgekühlt. Der dabei anfallende Feststoff wurde abgefrittet, mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 0.97g (2.0mmol = 78%) vom Schmp.  $190-193^\circ\text{C}$ .

Formel :  $\text{C}_{32}\text{H}_{37}\text{BN}_2\text{O}$  (476.48)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 80.67 | 7.83 | 5.88 |
| gefunden : | 80.75 | 7.81 | 5.86 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.60-7.24 (m, 8H, Fluoren-Protonen), 6.50 (s, 2H, aromatische Protonen des Mesityl-Rests), 2.05 (s, 3H, para-Methylprotonen), 1.79 (s, 6H, ortho-Methylprotonen des Mesityl-Rests), 1.69 (s, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.11 (s, 12H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 38.2 (h $\nu$  = 460Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 169.60 (Oxim-Kohlenstoff), 144.99, 141.61 (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 137.25, 137.12 (ortho- und para-Aromatenkohlenstoffe des Mesitylrests), 128.05, 127.14, 126.78, 126.71, 126.42, 120.11 (restliche Aromatenkohlenstoffe von Fluorenyl- und Mesityl-Rest), 55.12 (C-2/6 am tmp), 37.50 (C-3/5 am tmp), 31.68 (Methylkohlenstoffe am tmp), 21.24 (ortho-Methylkohlenstoffe am Mesitylrest), 20.68 (para-Methylgruppe am Mesitylrest), 15.26 (C-4 am tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 2960-2860, 1610, 1590, 1465, 1435, 1400, 1250, 1130, 1000, 985, 850, und 740 $\text{cm}^{-1}$ .

### 1.3.1. Umsetzung von 1 mit Anthracen

0.77g (2.4mmol) 1 und 0.54g (3.1mmol) Anthracen wurden in 10ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach 24 Stunden Rühren bei Raumtemperatur fand sich im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nur unumgesetztes 1. Auch anschließendes Erhitzen der Mischung unter Rückfluß für 15 Stunden vermochte keine Reaktion einzuleiten.

### 1.3.2. Umsetzung von 1 mit Furan

0.23ml (2.7mmol) frisch destilliertes Furan und 1.14g (3.6mmol) 1 wurden in 20ml Toluol aufgenommen und bei Raumtemperatur gerührt. Nach zwölfstündigem Rühren war nur 1  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbar. Auch anschließendes 24-stündiges Erhitzen unter Rückfluß erbrachte keine Veränderung.

### 1.3.3. Umsetzung von 1 mit 2,5-Diphenyl-isobenzofuran

Zu einer Lösung von 1.48g (4.7mmol) 1 in 25ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.40g (5.2mmol) 2,5-Diphenyl-isobenzofuran in 25ml Toluol getropft. Es war keine Reaktion zu beobachten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung bestätigte das Ausbleiben einer Reaktion. Anschließend wurde auf 70°C erhitzt. Nach zwei Wochen war keine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch erkennnbare Produktbildung eingetreten.

### 1.3.4. Umsetzung von 1 mit Hexachlorcyclopentadien

0.92g (2.9mmol) 1 wurden in 10ml Toluol vorgelegt und mit einer Lösung von 1.50ml (9.0mmol) Hexachlorcyclopentadien versetzt. Dabei erfolgte Wärmeentwicklung und Farbänderung der Mischung von hellbraun über orange nach braunschwarz. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte mit einem einzigen Signal bei  $\delta = 42.8$  vollständigen Umsatz von 1 an. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Vakuum verjagt, der schwarze Rückstand in Hexan aufgenommen und die Lösung auf -25°C gekühlt. Die dabei anfallende Menge von 1.03g schwarzer Kristalle wurde abgefrittet, mit kaltem Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Produkts zeigte, daß kein Bor enthalten war. Im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum waren nur wenig intensive Signale im Aliphatenbereich, vermutlich von anhaftenden Hexan-Re-

sten, erkennbar. Es gelang nicht, aus der Lösung das 9-Chlorofluoren-yl-tetramethylpiperidino-chlorboran zu isolieren.

#### *1.4.1. Umsetzung von 1 mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germylen*

Zu einer Lösung von 0.98g (3.1mmol) 1 in 20ml Toluol wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von 1.56g (3.9mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]germylen in 10ml Toluol getropft. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur zeigte die rote Lösung nur das Signal des Ausgangsmaterials 1 bei  $\delta = 59$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum. Selbst nach einer Reaktionszeit von drei Wochen war nur das Signal bei  $\delta = 59$  (1) und ein kleines Signal bei 36 (Hydrolyse oder Oxidation) zu entdecken.

#### *1.4.2. Umsetzung von 1 mit Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen*

0.85g (2.7mmol) 1 wurden in 30 ml Toluol vorgelegt und mit 3.07g (7.0mmol) Bis[bis(trimethylsilyl)amino]stannylen in 10ml Hexan versetzt. Es war nach einer Stunde Reaktionsdauer bei Raumtemperatur weder optisch noch  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch eine Reaktion erkennbar. Fortsetzen des Rührens führte zu keiner Reaktion zwischen den beiden Ausgangsmaterialien.

#### 1.4.3. Umsetzung von 1 mit Germaniumdichlorid-Dioxan

Zu einer Lösung von 1.13g (3.6mmol) 1 in 30ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.98g (4.2mmol) Germaniumdichlorid-Dioxan gegeben. Nach fünf Tagen war im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein einziges Signal bei  $\delta = 31.9$  vorhanden. Alle flüchtigen Bestandteile wurden im Vakuum abgezogen und der Rückstand in Chloroform aufgenommen. Ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Mischung enthielt nun ein Signal bei  $\delta = 42.1$ . Nach Einengen auf ein Restvolumen von 10ml und Abkühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  fielen 0.88g eines blaßgelben Feststoffs an, der gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

Versuche zu Kapitel I.2.

**2.1.1. Darstellung von tert.-Butoxi-9-fluorenyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 65b**

0.92g (2.9mmol) 1 wurden in 10ml Toluol gelöst und mit 0.28ml (2.9mmol) tert.-Butanol versetzt, wobei sofort exotherme Reaktion eintrat. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte nach einer halben Stunde mit  $\delta = 32.4$  vollständige Reaktion an. Das Toluol wurde im Vakuum abgezogen, der Rückstand in 20ml Hexan aufgenommen und die Lösung bei  $-25^\circ\text{C}$  der Kristallisation überlassen. Es fielen 1.01g (2.6mmol = 89%) farbloses 65b vom Schmp.  $147-150^\circ\text{C}$  an.

Formel :  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BNO}$  (389.39)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
|------------|-------|------|------|
| berechnet: | 80.20 | 9.32 | 3.60 |
| gefunden : | 81.25 | 9.69 | 3.54 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.75-7.14$  (m, 8H, Aromatenprotonen des Fluorens), 4.49 (s, 1H, Fluoren-H-9), 1.59 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.45 (s, 12H, tmp-Methylprotonen), 0.55 (s, 9H, tert.-Butylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 32.4$  ( $h\nu = 420\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 148.52, 141.98$  (quartäre Aryl-Kohlenstoffe), 126.70, 126.02, 125.30, 120.36 (restliche Aryl-Kohlenstoffe), 74.22 (quartärer Kohlenstoff der tert.-Butylgruppe), 53.45 (C-2/6 am tmp),  $\approx 44$  (breit,  $\text{BCl}$ ), 37.16 (C-3/5 am tmp), 33.22 (tmp-Methylkohlenstoffe), 31.11 (tert.-Butyl-Methylkohlenstoffe), 15.37 (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostafilon): intensive Absorptionen bei 3060-3020, 2960-2900, 1460, 1440, 1120, 1025, 1010 und  $870\text{cm}^{-1}$ .

### 2.1.2. Darstellung von Fluorenyl-phenoxi(2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)boran 66

Zu einer Lösung von 1.28g (4.1mmol) 1 in 25ml Chloroform wurde langsam eine Lösung von 0.54g (5.8mmol) Phenol in etwa 6ml Chloroform zugetropft, wobei eine exotherme Reaktion ablief. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur war nur ein Signal bei  $\delta = 34$  im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nachweisbar. Die Mischung wurde auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingeengt und auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt. Nach einem Tag wurden die farblosen Kristalle in der Kälte abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.33g (3.2mmol = 79%) 66 vom Schmp.  $144-147^\circ\text{C}$ .

Formel :  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{BNO}$  (409.38)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 82.15 | 7.88 | 3.42 |
| gefunden : | 82.52 | 7.68 | 3.36 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.75-7.55$  und  $7.32-7.12$  (m, 8H, Fluorenyl-Aromatenprotonen),  $6.43-6.36$  (m, 3H, Phenylprotonen),  $5.65-5.54$  (m, 2H, Phenylprotonen),  $4.43$  (s, 1H, Fluorenyl-H-9),  $1.85$  (s, 6H, tmp-Ringprotonen),  $1.61$  (s, 12H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 33.6$ .

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 152.56$  (ipso-Kohlenstoff am Phenol),  $146.61$ ,  $141.96$  (quartäre Aromatenkohlenstoffe am Fluorenyl-Rest),  $127.30$ ,  $125.97$ ,  $125.45$ ,  $124.15$ ,  $120.60$ ,  $120.54$ ,  $119.89$  (restliche Aromatenkohlenstoffe von Fluorenyl- und Phenylgruppe),  $53.69$  (C-2/6 am tmp),  $\approx 43$  (breit, BC),  $36.29$  (C-3/5 am tmp),  $33.27$  (Methylkohlenstoffe am tmp),  $15.03$  (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3060, 3000-2920, 1595, 1490, 1470, 1445, 1395, 1380, 1370, 1345, 1270, 1170, 785, 750, 735, 695 und  $685\text{cm}^{-1}$ .

### 2.1.3. Umsetzung von 1 mit 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol:

1.21g (3.8mmol) 1 und 1.00g Tri(tert.-butyl)phenol (3.8mmol) wurden in 20ml Toluol aufgenommen und bei Raumtemperatur zwei Tage gerührt. Nachdem ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur unumgesetztes 1 zeigte, wurde die Mischung unter Rückfluß erhitzt. Nach zwei Tagen war NMR-spektroskopisch immer noch kein Umsatz zwischen den beiden Ausgangsmaterialien erkennbar.

### 2.1.4. Umsetzung von 1 mit Wasser

1.00g (3.2mmol) 1 wurden in 15ml Toluol gelöst und mit 0.25ml (13.9mmol) reinem Wasser versetzt. Nach zwölfstündigem Rühren lag die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resonanz der Reaktionslösung bei 36.4ppm. Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der feste Rückstand wurde aus Methylenchlorid umkristallisiert und anhand des Schmelzpunktes von 112-115°C<sup>66</sup> und der  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten als Fluoren identifiziert.

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$  = 7.61-7.15 (m, 8H, Aryl-Protonen), 3.48 (s, 2H, benzyllische Protonen).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta$  = 143.15, 142.14 (quartäre Fluoren-Kohlenstoffe), 126.89, 125.54, 120.16 (tertiäre Fluoren-Kohlenstoffe), 36.93 (benzyllischer Kohlenstoff).

In der Lösung fanden sich die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale von 16a und 16b bei  $\delta$  = 21 und 28. Auf die Isolierung dieser Verbindungen wurde verzichtet.

2.1.5. Darstellung von 2-(9-Fluorenyl)-4-methyl-2-(2'',2'',6'',6''-tetramethylpiperidino)-1,3,2-oxa-oxonia-borata-etan 68

Zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 0.90g (2.9mmol) 1 wurden 0.30ml (5.0mmol) vorher destillierter Eisessig zugetropft. Der sofortige Ablauf einer Reaktion äußerte sich in der Gelbfärbung der Lösung. Ein zwischenzeitlich gebildeter Niederschlag löste sich beim Auftauen der Mischung wieder auf. Danach wurden alle leichtflüchtigen Komponenten abgezogen und der Rückstand aus einem Gemisch aus 10ml Toluol und 20ml Hexan umkristallisiert. Es wurden 1.00g (92%) 68 vom Schmp. 125°C erhalten.

Formel :  $C_{24}H_{30}BNO_2$  (375.32)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 76.81 | 8.06 | 3.73 |
| gefunden : | 71.25 | 8.45 | 4.19 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.84-7.10 (m, 8H, Aromaten-Protonen), 3.60 (s, 1H, benzylisches Proton am Fluorenyl-Rest), 1.88 (m, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.57 (s, 3H, 4-Methylgruppe am Dioxaboretan), 1.27 (s, tmp-Methylprotonen).

$^{11}B$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 1.8 ( $h\frac{1}{2}$  = 750Hz).

$^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 173.93 (Kohlenstoff im  $BO_2C$ -Ring), 149.67, 141.12 (quartäre Aromaten-Kohlenstoffe), 125.44, 125.19, 124.37, 119.01 (restliche Aromatenkohlenstoffe), 55.86 (C-2/6 am tmp), 35.22 (C-3/5 am tmp), 27.44 (tmp-Methylkohlenstoffe), 23.55 (4-Methylkohlenstoff am  $BO_2C$ -Ring), 16.30 (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3050-2900, 1710, 1695, 1655, 1615, 1440, 1420, 1385, 1105, 985 und  $900cm^{-1}$ .

2.2.1. Darstellung von Diethylamino-(9-fluorenyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 69c

1.18g (3.7mmol) 1, in 15ml Methylenchlorid gelöst, wurden bei Raumtemperatur mit 0.38ml (3.7mmol) Diethylamin versetzt. Nach zweistündigem Rühren war nur ein einziges Signal bei  $\delta^{11}\text{B} = 38$  zu finden. Nach Einengen auf etwa die Hälfte des Volumens und Kühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  kristallisierte das Produkt. Es wurde abgefrittet, mit Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 1.20g (3.1mmol = 84%) 69c in Form farbloser, nicht luftempfindlicher Kristalle vom Schmp.  $96^\circ\text{C}$ .

Formel :  $\text{C}_{26}\text{H}_{37}\text{BN}_2$  (388.40)

| Analyse :  | C[%]  | H[%]  | N[%] |
|------------|-------|-------|------|
| berechnet: | 80.40 | 9.60  | 7.21 |
| gefunden : | 83.07 | 10.21 | 7.13 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, T = 20^\circ\text{C})$ :  $\delta = 7.95\text{--}7.15$  (m, 8H, Aromatenprotonen des Fluorens), 4.32 (s, 1H, H-9 der Fluorenyl-Gruppe), 3.30 und 1.86 (2q, je 2H,  $\text{CH}_2$ -Protonen der Diethylamino-Gruppe), 1.54 (s, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.44 (breites s, 12H, tmp-Methylprotonen), 0.71 und 0.13 (2t, je 3H, Methylprotonen der Diethylamino-Gruppe).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 38.2$  ( $h\nu = 375\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 149.04, 141.92$  (quartäre Aromaten-Kohlenstoffe), 126.60, 125.59, 125.11, 120.66 (tertiäre Aromaten-Kohlenstoffe), 52.47 (C-2/6 am tmp), 42.43 (C-3/5 am tmp), 40.86, 37.58 (Methylenkohlenstoffe der Diethylamino-Gruppe), 34.89, 28.54 (tmp-Methylkohlenstoffe), 18.72 (C-4 am tmp), 12.96, 12.35 (Methylkohlenstoffe der Diethylamino-Gruppe).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3060, 2920-2880, 1470, 1450, 1440, 1120, 1025, 1010, 905 und  $730\text{cm}^{-1}$ .

### 2.2.2. Umsetzung von 1 mit Diisopropylamin

0.92g (2.9mmol) 1 wurden in 10ml Toluol gelöst und mit 0.40ml (2.9mmol) Diisopropylamin versetzt. Nach dreistündigem Erhitzen der Lösung unter Rückfluß war keine  $^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopisch nachweisbare Reaktion eingetreten. Auch nach Fortsetzen des Kochens unter Rückfluß für zwei Tage ließ sich keine Reaktion beobachten ( $\delta^{11}\text{B} = 59$ ).

### 2.2.3. Darstellung von tert.-Butylamino-(9-fluorenyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 70a

1.04g (3.3mmol) 1 wurden bei Raumtemperatur in 20ml Methylenchlorid gelöst und mit 1ml (0.70g = 9.6mmol) tert.-Butylamin versetzt, wobei schwache Erwärmung beobachtet wurde. Nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur fand sich im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur noch ein Signal bei  $\delta = 35$ . Daraufhin wurde das Lösungsmittel und der Aminüberschuß im Vakuum verjagt und der Rückstand in 10ml Hexan und 5ml Chloroform gelöst. Bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisierte ein gelblicher Feststoff, der abgefrittet und in der Kälte mit 10ml Hexan farblos gewaschen wurde. Nach sechsstündigem Trocknen im Ölpumpenvakuum betrug die Ausbeute an farblosem 70a vom Schmp.  $118-122^\circ\text{C}$  1.10g (2.8mmol = 86%).

Formel :  $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{BN}_2$  (388.41)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 80.40 | 9.60 | 7.21 |
| gefunden : | 74.30 | 8.79 | 5.55 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.82-7.05$  (m, 8H, Fluoren-Aromatenprotonen), 4.54 (br. s, 1H, Amin-Proton), 3.97 (br. s, 1H, Fluorenylproton am C-9), 1.63 (s, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.34 (s, 12 tmp-Methylprotonen), 0.54 (s, 9H, tert.-Butylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 35.3$  ( $h\nu = 490\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 149.08, 141.31 (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 126.68, 125.93, 125.12, 119.69 (tertiäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 52.65 (C-2/6 am tmp), 49.33 (quartärer Kohlenstoff der tert-Butylgruppe), 38.60 (C-3/5 am tmp), 33.33 (Methyl-Kohlenstoff am tmp), 32.23 (Methyl-Kohlenstoffe an der tert.-Butyl-Gruppe), 15.78 (C-4 am tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3430 (N-H-Valenzschwingung), 1485, 1445, 1385, 1355, 1305, 1270, 1165 und  $735\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.4. Darstellung von 9-Fluorenyl-(phenylamino)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 70b

Zu einer Lösung von 1.17g (3.7mmol) 1 in 20ml Chloroform wurden 1ml (1.0g = 10.7mmol) Anilin zugetropft, wobei sich das Gemisch kräftig erwärmte. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur fand sich nur noch ein  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei  $\delta$  = 36. Das überschüssige Anilin und das Lösungsmittel wurden im Vakuum abkondensiert, wobei sich die Mischung spontan verfestigte. Der Feststoff wurde eine Stunde im Ölpumpenvakuum getrocknet, in 20ml Hexan aufgenommen, durch Zugabe von 5ml Chloroform gelöst und auf  $-25^\circ\text{C}$  abgekühlt, wobei Kristallisation eintrat. Zur Vervollständigung wurde die Temperatur auf  $-78^\circ\text{C}$  abgesenkt, die Kristalle abgefrittet, mit 10ml Hexan gewaschen und fünf Stunden im Ölpumpenvakuum getrocknet, so daß insgesamt 1.32g (3.2mmol = 87%) 70b vom Schmp.  $151-153^\circ\text{C}$  erhalten werden konnten.

Formel :  $\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{BN}_2$  (408.40)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
|------------|-------|------|------|
| berechnet: | 82.35 | 8.14 | 6.86 |
| gefunden : | 83.08 | 8.47 | 6.75 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.78-7.60 (m, 4H, aromatische Fluorenyl-Protonen), 7.33-7.24 (m, 4H, aromatische Fluorenyl-Protonen), 6.72-6.65 (m, 3H) und 6.14-6.03 (m, 2H, Phenyl-Protonen) 5.06 (s, 1H, N-gebundenes Proton), 4.57 (s, 1H, Fluorenyl-Proton am C-9), 1.95 (s, 6H, tmp-Ringprotonen), 1.68 (s, 12H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 35.9.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 148.11, 142.09, 141.44 (quartäre Aryl-Kohlenstoffe), 127.46, 125.84, 125.06, 124.31, 123.95 (tertiäre Aryl-Kohlenstoffe), 122.00 (para-Kohlenstoff am Phenylrest), 119.69 (Fluorenyl-Kohlenstoffe), 59.40 (C-2/6 am tmp), 37.20 (C-3/5 am tmp), 33.46 (Methyl-Kohlenstoffe am tmp), 15.36 (C-4 am tmp),  $\approx 44$  (Bor-gebundener Kohlenstoff am Fluorenyl-Rest).

*IR(Nujol/Hostaflon)*: intensive Absorptionen bei 3425 (N-H-Valenzschwingung), 2990, 2965, 2935 (C-H-Valenzschwingung), 1600 (Benzolfinger), 1585, 1495, 1470, 1420, 1365, 1315, 1280, 1260, 1175, 750, 735, 705, 695, 555 und  $540\text{cm}^{-1}$ .

#### 2.2.5. Umsetzung von 1 mit 2,6-Diisopropylanilin

Zu einer Lösung von 1.05g (3.3mmol) 1 in 20ml Chloroform wurden 1.0ml (0.95g = 5.6mmol) 2,6-Diisopropylanilin zugegeben, was keine sichtbare Veränderung zur Folge hatte. Nach einem Tag Rühren bei Raumtemperatur fanden sich im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zwei Signale bei  $\delta$  = 59 und  $\delta$  = 36 im Integrationsverhältnis von 80:20. Anschließend wurde die Mischung drei Tage unter Rückfluß gekocht, wobei keine Veränderung beobachtet wurde.

### 2.3. Umsetzung von 1 mit Diphenylphosphan

0.80g (2.5mmol) 1 wurden in Toluol gelöst und mit 0.50g (2.7mmol) Diphenylphosphan versetzt. Bei zweitägigem Rückflußkochen tritt keine Reaktion ein. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 59$ ) und das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 40.3$ ) zeigten nur unumgesetzte Ausgangsverbindungen. Das Hydrolyseprodukt erschien bei  $\delta^{11}\text{B} = 36.5$ .

### 2.4. Darstellung von tert.-Butylmercapto-9-fluorenyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 78

1.08g (3.4mmol) 1, in 10ml Toluol gelöst, wurden bei Raumtemperatur mit 0.50ml (0.40g = 4.4mmol) tert.-Butylmercaptan versetzt, wobei sich die Mischung geringfügig erwärmte. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemperatur war im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 49.2$  zu erkennen. Daraufhin wurden Lösungsmittel und überschüssiges tert.-Butylmercaptan abgezogen, der feste Rückstand in 20ml Hexan aufgenommen und bei  $-25^\circ\text{C}$  zur Kristallisation aufbewahrt. Nach 2 Tagen wurde der entstandene Feststoff abgefrittet, mit 5ml eiskaltem Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Es fielen 1.10g (2.7mmol = 80%) 78 vom Schmp.  $95-98^\circ\text{C}$  an.

Formel :  $\text{C}_{26}\text{H}_{36}\text{BNS}$  (405.46)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 77.02 | 8.95 | 3.46 |
| gefunden : | 76.15 | 9.11 | 3.41 |

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.81-7.18$  (m, 8H, Fluorenyl-Protonen), 4.83 (s, 1H, 9-H am Fluoren), 1.75 (s, 6H, tmp-Ring), 1.64 (s, 12H, Methylprotonen am tmp), 0.44 (br. s, 9H, tert.-Butylprotonen von tert.-Butylmercaptan).

$^{11}\text{B}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 49.4$  ( $h\nu = 370$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 147.26, 141.61 (quartäre Kohlenstoffe am Aromat), 126.49, 125.80, 125.35, 119.95 (tert.-Kohlenstoffe am Aromat),  $\approx 48$  (breit  $\text{BC}$ ), 56.58 (C-2/6 am tmp), 46.24 ( $\text{SCMe}_3$ -Kohlenstoff), 36.88 (C-3/5 am tmp), 33.52, 34.05 (Methyl-Kohlenstoffe an tmp und  $\text{SCMe}_3$ ), 14.80 (C-4 am tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3000, 2960-2840, 1470, 1445, 1355, 1300, 1275, 1160, 1125, 1040, 1010, 965, 850, 760, 725, 720, 640 und  $600\text{cm}^{-1}$ .

### Versuche zu Kapitel I.3.

#### **3.1.1. Umsetzung von 1 mit Chlor**

1.08g (3.44mmol) 1 wurden in 20ml Toluol gelöst. Durch die Lösung wurde über konz  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknetes Chlor-Gas geleitet. Die gelb-braune Lösung wurde immer dunkler (dunkelbraun) bis zu einem Umschlagspunkt, wo sie plötzlich gelb und nach weiterer Chlor-Gas-Einleitung (10 Minuten) orange-rot wurde. Die stark exotherme Reaktion führte zum Sieden des Lösungsmittels. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der orangeroten Reaktionslösung registriert man mehrere Signale im vierfach-koordinierten Bereich ( $\delta = -7.9, -5.8, -5.0$ ), die gut mit dem Strukturelement  $\text{BCl}_4^-$  vereinbar sind. Die Suche nach dem Kation im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum blieb leider erfolglos.

Die gleiche Reaktion wurde in absolutem Hexan und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel unter genauer volumetrischer Dosierung des Chlors durchgeführt. Bei Zugabe äquimolarer Chlormengen wurde immer der typische Umschlag von Dunkelbraun nach Hellgelb beobachtet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im ÖV wurden gelbe Kristalle isoliert. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum wurden immer wieder zwei verschiedene Bor-Verschiebungen (beide dreifach koordiniert) bei  $\delta = 44.4$  und  $37.4$  beobachtet. Das Signal bei  $\delta = 44.4$  gehört offensichtlich zu Verbindung 79a, da Chloro-9-fluorenyl-(2,2,6,6-tetramethyl-piperidino)boran<sup>5a</sup> bei  $\delta = 42$  absorbiert.

3.1.2. Darstellung von Brom-(9-Bromfluorenyl)-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)boran 79b

1.65g (5.2mmol) 1 wurden in 20ml Hexan suspendiert. Dann wurde bei Raumtemperatur 0.84g (5.2mmol) durch Destillation gereinigtes Brom, in Hexan gelöst, innerhalb 30 Minuten zugetropft. Die gelbbraune Lösung wurde immer dunkler und nach vollständiger Zugabe des Broms schlug die Farbe nach gelb um. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Kühlen bei  $-78^{\circ}\text{C}$  fiel das Produkt 79b als gelbes Pulver aus. Nach Aufschlännen in Hexan, Abfritten und Trocknen im ÖV wurden 1.60g (3.5mmol = 70%) 79b als gelbes, sehr luft- und hydrolyse-empfindliches Pulver vom Schmp.  $82^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Formel :  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BBr}_2\text{N}$  (475.08)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 55.62 | 5.52 | 2.95 |
| gefunden : | 53.00 | 5.49 | 2.82 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 8.30-8.33, 7.39-7.20, 7.15-7.05 (m, zusammen 8H, Fluorenyl-Protonen), 1.36-1.80 (m, 6H, Methylen-Protonen am tmp), 1.10 (s, 12H, Methylprotonen am tmp).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 44.8 (h $\nu$  = 470 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 148.06, 134.21 (quartäre Kohlenstoffe am Fluoren), 128.75, 128.32, 124.36, 120.52 (restliche Aromaten-Kohlenstoffe am Fluoren), 55.76 (C-2/6 am tmp), 38.98 (C-3/5 am tmp), 31.24 (Methylkohlenstoffe am tmp), 17.42 (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 2850-2900, 1650, 1450 (B-N-Valenzschwingung), 1115, 990, 910 (B-C-Valenzschwingung), 640 (C-Br-Valenzschwingung) und  $612\text{cm}^{-1}$  (C-Br-Valenzschwingung).

### 3.1.3. Umsetzung von 1 mit Iod

0.88g (2.8mmol) 1 wurden in 20ml Hexan suspendiert. Dann wurden bei Raumtemperatur 0.69g (2.8mmol) durch Sublimation gereinigtes Iod, in Hexan, innerhalb 30 Minuten zugetropft. Die braune Reaktionslösung enthielt Oxidationsprodukte und Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor, wie anhand des  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrums erkannt werden konnte ( $\delta = 39.6$  und  $-0.8$ ). Es wurde durch Kühlung ein gelb-braunes Pulver isoliert, dessen Aufarbeitung zu einem Reinstoff und Charakterisierung nicht möglich war ( $^{11}\text{B}$ -NMR-Signale bei  $\delta = 39, -1$ ).

### 3.2. Darstellung von 2-(2'',2'',6'',6''-Tetramethylpiperidino)- 1,2-oxaboretan-spiro-(3,9')fluoren-spiro-(4,9'')-fluoren 80

#### 3.2.1. Umsetzung von 1 mit Sauerstoff

Durch eine Lösung von 1.60g (5.0mmol) 1 in Toluol wurde unter starkem Rühren bei Raumtemperatur eine Stunde lang über  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  getrockneter Sauerstoff geleitet. Die Reaktionslösung erwärmte sich allmählich bis auf ca.  $50^\circ\text{C}$  und wurde fast farblos. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Lösung wies danach nur ein einziges Signal bei  $\delta = 37.2$  auf und zeigte damit vollständige Umsetzung von 1 an. Die Lösung wurde auf etwa ein Viertel des ursprünglichen Volumens eingeeengt und über Nacht auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Das Produkt 80 wurde in Form farbloser Platten vom Schmp.  $263^\circ\text{C}$  (Zersetzung) erhalten. Die Ausbeute betrug 1.0g (2.2mmol = 88%).

Formel :  $\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{BNO}$  (447.43)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 83.22 | 7.77 | 3.13 |
| gefunden : | 82.84 | 6.95 | 3.48 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.85-7.16 (m, 16H, Aromatenprotonen zweier Fluorenyl-Systeme), 1.80 und 0.75 (2s, je 6H, tmp-Methylprotonen), 1.70 (m, 6H, tmp-Ringprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 37.2 ( $h\nu$  = 400Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 146.84, 145.77, 140.96, 139.95 (quartäre Fluorenyl-Kohlenstoffe), 128.93, 128.49, 126.36, 126.06, 125.71, 125.61, 119.76, 119.43 (tertiäre Aromaten-Kohlenstoffe), 54.86, 53.49 (C-2/6 am tmp), 40.62, 39.77 (C-3/5 am tmp), 32.07, 31.64 (tmp-Methylkohlenstoffe), 16.49 (C-4 am tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3050-3010, 2960-2840, 1600, 1440, 1420, 1125, 1005 und 905 $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.2. Umsetzung von 1 mit 9-Fluorenol

1.08g (3.4mmol) 1 wurden in 10ml Chloroform gelöst und bei Raumtemperatur mit einer Lösung von 0.74g (4.1mmol) Fluorenol in 10ml Chloroform versetzt, wobei eine exotherme Reaktion einsetzte. Dabei entstand ein feinteiliger, farbloser Feststoff. Die Lösung zeigte ein  $^{11}\text{B-NMR}$ -Signal bei  $\delta$  = 38 und enthielt damit kein 1 mehr. Die Hälfte des Lösungsmittels wurde im Vakuum abkondensiert, wobei sich ein Zweiphasensystem aus einer gelben Lösung und einem darauf schwimmenden farblosen Feststoff bildete. Letzterer wurde abgefrittet, mit 5ml Chloroform und zweimal je 10ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet, so daß 1.03g (2.1mmol = 61%) Produkt erhalten wurden, das sich anhand der physikalischen Eigenschaften und dem Schmelzpunkt von 256-262°C/Zers. als identisch mit dem Oxidationsprodukt erwies.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.86-7.15 (m, 16H, Fluorenyl-Protonen), 1.80 und 0.76 (2s, je 6H, tmp-Methylprotonen), 1.71 (m, 6H, tmp-Methylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 38.0 \text{ (h}\frac{1}{2} = 380\text{Hz)}.$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 146.92, 145.77, 140.96, 139.95 \text{ (quartäre Aromatenkohlenstoffe), } 128.89, 126.49, 126.36, 126.06, 125.71, 125.58, 119.72, 119.43 \text{ (restliche Aromatenkohlenstoffe), } 54.86, 53.49 \text{ (C-2/6 am tmp), } 40.59, 39.77 \text{ (C-3/5 am tmp), } 32.07, 31.64 \text{ (tmp-Methylkohlenstoffe), } 16.46 \text{ (C-4 am tmp).}$

3.3. Darstellung von 3-(2'',2'',6'',6''-Tetramethylpiperidino)-  
1,2,4,3-trithiaborolan-spiro-(5,9')-fluoren 81b

1.28g (4.1mmol) 1, in 10ml Toluol gelöst, wurden tropfenweise mit einer Lösung von 1.04g (4.1mmol) Schwefel in 20ml Toluol versetzt und bei Raumtemperatur fünf Stunden gerührt. Die Lösung hellte sich auf, und das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum wies ein einziges Signal bei  $\delta = 36.5$  auf. Der überschüssige Schwefel wurde durch Kühlen auf  $-25^\circ\text{C}$  und Abfritten der gelben Nadeln abgetrennt ( $0.65\text{g} = 2.5\text{mmol}$ ). Bei  $-78^\circ\text{C}$  kristallisierte das Produkt aus und wurde durch Abpipettieren des Lösungsmittels in der Kälte isoliert. Nach Trocknen im ÖV wurden  $0.60\text{g}$  ( $1.5\text{mmol} = 36\%$ ) 81b vom Schmp.  $57-60^\circ\text{C}$  erhalten. Die geringe Ausbeute ist auf die große Löslichkeit des Produkts zurückzuführen, die bereits beim Abpipettieren der Mutterlauge dazu führte, daß es sich wieder löste.

Formel :  $\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{BNS}_3$  (411.45)

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] | S[%]  |
|------------|-------|------|------|-------|
| berechnet: | 64.22 | 6.37 | 3.40 | 23.38 |
| gefunden : | 63.02 | 6.20 | 3.64 | 21.36 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 7.79-7.15 \text{ (m, 8H, Fluorenyl-Aromatenprotonen), } 1.59 \text{ und } 0.58 \text{ (2s, je 6H, tmp-Methylgruppen), } 1.55-1.00 \text{ (m, 6H, tmp-Ringprotonen).}$

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 36.5 \text{ (h}\frac{1}{2} = 250\text{Hz)}.$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 150.16, 144.08, 140.89 (quartäre Aromatenkohlenstoffe), 128.40, 127.46, 126.75, 126.23, 123.01, 119.82 (restliche Aromatenkohlenstoffe), 58.35 (C-2/6 am tmp), 39.12 (C-3/5 am tmp), 32.75, 31.97 (Methylkohlenstoffe am tmp), 17.04 (C-4 am tmp).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3050-3010, 1440, 1130, 1000, 730 und  $510\text{cm}^{-1}$ .

### 3.4. Umsetzung von 1 mit weißem Phosphor

Unter Eiskühlung wurde eine Lösung von 0.12g (4.0mmol) weißem Phosphor in 10ml Toluol zu 1.20g (3.8mmol) 1, gelöst in 10ml Toluol, getropft. Nach zweitägigem Kochen der Lösung unter Rückfluß war keine Reaktion erkennbar, da das  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum ( $\delta$  = 59) und das  $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektrum nur unumgesetzte Ausgangsmaterialien zeigten.

### 3.5. Darstellung von Fluorenyl-(2,2,6,6-tetramethylpiperidino)-boran 84

Zunächst wurde in eine Lösung von 0.90g (2.9mmol) 1 in 10ml Toluol bei Raumtemperatur eine Stunde lang Wasserstoff eingeleitet. Ein  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigte jedoch nur unumgesetztes 1. Nach Zugabe einer Spatelspitze Palladium auf Holzkohle erwärmte sich die Lösung bei weiterem Einleiten von Wasserstoffgas. Nach einer Stunde war im  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum nur ein Signal bei  $\delta$  = 40 zu sehen. Das Toluol wurde im Vakuum entfernt und der Rückstand in Hexan aufgenommen. Nach Abfritten des Katalysators wurde die farblose Lösung auf  $-78^\circ\text{C}$  abgekühlt. Das Produkt 84 fiel in Form von farblosen Kristallen vom Schmp.  $90-93^\circ\text{C}$  aus. Ausbeute: 0.71g (2.2mmol = 77%).

Formel :  $C_{22}H_{28}BN$  (317.29)

|            |       |      |      |
|------------|-------|------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | N[%] |
| berechnet: | 83.28 | 8.90 | 4.41 |
| gefunden : | 78.20 | 8.94 | 3.43 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.87-7.15 (m, 8H, Fluorenyl-Aromatenprotonen), 4.41 (br. s, 1H, Bor-gebundenes Proton), 3.48 (s, 1H, H-9 am Fluorenyl-Rest), 1.59 und 1.05 (2s, je 6H, tmp-Methylprotonen), 1.45-1.22 (m, 6H, tmp-Ringprotonen).

$^{11}B$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 40.4 ( $h\nu$  = 680Hz, aufgrund der Signalbreite ist im  $^1H$ -gekoppelten Spektrum die  $^1J(BH)$  nicht erkennbar).

$^{13}C$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 147.61, 142.21 (quartäre Aromaten-Kohlenstoffe), 126.67, 126.21, 125.04, 120.46 (restliche Aromaten-Kohlenstoffe), 56.05, 55.11 (C-2/6 am tmp),  $\approx$ 46 ( $\underline{BC}$  am Fluoren), 40.81, 38.13 (C-3/5 am tmp), 34.72, 30.20 (tmp-Methylkohlenstoffe), 16.12 (C-4 am tmp).

IR(Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3050-3010, 2960, 2840, 2550 (B-H-Valenzschwingung), 1440, 1420, 1380, 1125, 1005 und  $905\text{cm}^{-1}$ .

Versuche zu Teil II.

**1.1.1. Darstellung von [2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylphenyloxi]-  
dichlorboran 88a**

5.50g (25.0mmol) 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylphenol wurden im Vakuum entgast, in etwa 10ml Toluol gelöst und langsam mit 15.0ml einer 1.56M Lösung von n-Butyllithium in Hexan (24.0mmol) bei Raumtemperatur versetzt, wobei sich unter Erwärmung eine Suspension bildete. Anschließend wurde drei Stunden unter Rückfluß gehalten, bis die Gasentwicklung beendet war. Bei 0°C wurden 2.0ml = 2.8g (24mmol) Bortrichlorid auf die Lithiumphenolat-Suspension kondensiert, wobei eine exotherme Reaktion stattfand. Nach beendeter Zugabe und Auftauen auf Raumtemperatur wurde die beigefarbene Suspension eine Stunde unter Rückfluß gekocht, nach Abkühlen auf Raumtemperatur durch Abfritten vom Feststoff befreit, der mit 20ml Toluol gewaschen wurde. Auswaage: 1.28g "LiCl" (30mmol = 120%). Die Filtrate wurden bei reduziertem Druck eingeengt, wobei ein gelbes Öl zurückblieb. Aufnehmen in 25ml Hexan und Abkühlen auf -78°C erbrachte keine Kristallisation, so daß das Lösungsmittel erneut abgezogen und der ölige Rückstand im ÖV destilliert wurde. Bei 75-80°C/3µbar gingen 3.20g eines gelblichen Öls (10.6mmol = 44%) über.

Formel :  $C_{15}H_{23}BCl_2O$  (301.07)

|            |       |      |       |
|------------|-------|------|-------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
| berechnet: | 59.84 | 7.70 | 23.55 |
| gefunden : | 53.77 | 9.77 | 20.13 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.34 (s, 2H, Aromatenprotonen), 2.56 (s, 3H, para-ständige Methylgruppe), 1.65 (s, 18H, tert.-Butylprotonen).

$^{11}B$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 32.2 (h $\nu$  = 240Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 158.58 (ipso-Kohlenstoff am Aromaten), 149.21 (para-Kohlenstoff am Aromaten), 139.35 (ortho-Kohlenstoffe am Aromaten), 126.94 (meta-Kohlenstoffe am Aromaten), 35.29 (quartäre Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 31.74 (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 21.43 (para-ständige Methylgruppe).

*1.1.2. Darstellung von [2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxi]-  
dichlorboran 88b*

7.77g (29.7mmol) 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol wurden im Vakuum entgast, mit Stickstoff gespült und in 40ml Hexan gelöst. 25.0ml einer 1.56M Lösung (39.0mmol) von n-Butyllithium in Hexan wurden langsam zugetropft. Die ersten Tropfen führten zur Schwarzfärbung der Lösung; bei weiterer Zugabe begann sich Butan zu entwickeln, es entstand ein farbloser Feststoff, so daß die Mischung insgesamt olivgrün gefärbt war. Nach beendeter Zugabe wurde zwei Stunden unter Rückfluß gekocht, bis die Gasentwicklung beendet war. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lithiumphenolat abgefrittet, mit zwei Portionen von je 10ml Hexan gewaschen und im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es gelangten 7.33g (27.3mmol = 92%) des nur noch ganz schwach grünlich gefärbten Lithiumphenolats zur Auswaage.

Das Phenolat wurde in etwa 50ml Hexan suspendiert und in die Suspension wurden 3.5ml (4.9g = 42mmol) Bortrichlorid langsam einkondensiert, wobei die Mischung sich verfestigte, durch Zugabe weiterer 20ml Hexan aber wieder leichtbeweglich wurde. Nach beendeter Zugabe wurde nach 20 Stunden Rühren bei Raumtemperatur durch Abfritten vom Unlöslichen befreit (1.31g). Die Lösung zeigte nur noch ein einziges Signal bei  $\delta$  = 33.0. Das Hexan vom Filtrat wurde

im Vakuum abkondensiert, wobei sich der Rückstand zu verfestigen begann. Die weiße Kristallmasse wurde abgefrittet, mit auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 7.50g (21.9mmol = 74%) 88b als farblose Kristalle vom Schmp.  $141-145^{\circ}\text{C}$ .

Formel :  $\text{C}_{18}\text{H}_{29}\text{BCl}_2\text{O}$  (343.15)

|            |       |      |       |
|------------|-------|------|-------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
| berechnet: | 63.00 | 8.52 | 20.66 |
| gefunden : | 64.04 | 9.08 | 18.98 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.40$  (s, 2H, Aromaten-Protonen),  $1.41$  (s, 18H, ortho-tert.-Butylprotonen),  $1.27$  (s, 9H, para-tert.-Butylprotonen).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 32.4$  (h $\frac{1}{2}$  = 225Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 149.59$  (ipso-Kohlenstoff am Aromaten),  $146.64$  (para-Kohlenstoff),  $139.25$  (ortho-Kohlenstoffe),  $123.62$  (meta-Kohlenstoffe),  $35.88$ ,  $34.94$  (quartäre Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen, im Verhältnis 2:1),  $32.03$ ,  $31.74$  (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppen, Verhältnis 2:1).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostafon})$ : intensive Absorptionen bei 2995-2860, 1590, 1460, 1450, 1360, 1325, 1220, 1100, 970, 920, 760, und  $645\text{cm}^{-1}$ .

1.1.3. Darstellung von [2,6-Di(tert.-butyl)-4-(methyl)-phenyloxi]-difluorboran 90a und Bis[2,6-Di(tert.-butyl)-4-(methyl)-phenyloxi]fluorboran 91a

5.48g (25.0mmol) 2,6-Di(tert.-butyl)-4-methylphenol wurden in 20ml Toluol gelöst und mit 16.0ml einer 1.56M Lösung (25mmol) von n-Butyllithium in Hexan versetzt, wobei ein kräftiger Gas-Strom entwich. Anschließend wurde bis zum Ende der Gasentwicklung nach zwei Stunden gekocht. Dabei bildete sich ein voluminöser, farbloser Niederschlag. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 6.15ml

Bortrifluorid-Etherat (50mmol), in 20ml Hexan gelöst, zugetropft. Dabei entstand eine graue Suspension, die anschließend 1½ Stunden unter Rückfluß gekocht wurde. Nach Abkühlen wurde der Feststoff abgefrittet (Auswaage: 2.70g "LiBF<sub>4</sub>" = 28.7mmol = 115%). Das Filtrat wurde bei vermindertem Druck eingeeengt und der ölige Rückstand destilliert. Bei 110-115°C/5mm Hg ging ein farbloses Öl über. Ausbeute: 1.72g (6.1mmol = 24%) 90a. Der nach Abtrennen von 90a zurückbleibende Feststoff destillierte bei 220-225°C /ÖV. Dabei wurden 2.32g (5.0mmol = 40%) des Bis(aryloxi)fluorborans 91a erhalten.

90a:

Formel : C<sub>15</sub>H<sub>23</sub>BF<sub>2</sub>O (260.16)

Molmasse (kryoskopisch, in Cyclohexan): 275

|            |       |      |
|------------|-------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] |
| berechnet: | 67.19 | 8.65 |
| gefunden : | 66.50 | 8.58 |

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.63 (s, 2H, Aromatenprotonen), 2.37 (s, 3H, para-Methylprotonen), 1.65 (s, 18H, tert.-Butylprotonen).

<sup>11</sup>B-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.0 (h<sub>1/2</sub> = 225Hz).

<sup>13</sup>C-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 152.01 (ipso-Kohlenstoff am Aromat), 140.86 (para-Kohlenstoff), 131.89 (ortho-Kohlenstoffe), 126.90 (meta-Kohlenstoffe), 35.61 (quart. Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 32.02 (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 21.40 (para-ständige Methylgruppe).

91a

Formel : C<sub>30</sub>H<sub>46</sub>BF<sub>2</sub>O (468.51)

|            |       |       |
|------------|-------|-------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%]  |
| berechnet: | 76.91 | 9.90  |
| gefunden : | 75.23 | 10.17 |

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.31 (s, 2H, Aromatenprotonen), 2.35 (s, 3H, para-ständige Methylgruppe), 1.70 (s, 18H, tert.-Butylprotonen).

$^1\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 14.0 \text{ (h}\nu = 560\text{Hz)}.$

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3): \delta = 147.64 \text{ (ipso-Kohlenstoff), } 140.92 \text{ (ortho-Kohlenstoffe), } 131.89 \text{ (para-Kohlenstoff), } 126.90 \text{ (meta-Kohlenstoffe), } 35.61 \text{ (quartäre tert.-Butylkohlenstoffe), } 32.13 \text{ (tert.-Butyl-Methylkohlenstoffe), } 21.16 \text{ (para-ständige Methylgruppe).}$

#### 1.1.4. Darstellung von Bis[2,4,6-tri(tert.-butyl)-phenyloxi]-fluorboran 91b

Zu einer Lösung von 8.16g (31.1mmol) 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol in 25ml Hexan wurden langsam 21.0ml (31.3mmol) einer 1.56M n-Butyllithium-Lösung in Hexan getropft. Die Butan-Entwicklung begann unter leicht exothermer Reaktion und wurde durch anschließendes Kochen der Mischung vervollständigt. Anschließend wurden unter Eiskühlung 5.75ml = 6.62g (46.7mmol) Bortrifluorid-Etherat zuge-  
tropft. Nach zweistündigem Kochen der Suspension unter Rückfluß wurde vom Feststoff abgetrennt, der mit heißem Chloroform gewaschen wurde. Es gelangten 3.05g Feststoff zur Auswaage. Das Filtrat wurde auf ein Volumen von 20ml eingeengt und auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Dabei fielen 3.32g (6.0mmol = 39%) des Produkts an. Aus der Mutterlauge konnte eine zweite Kristallfraktion von 0.91g mit identischen Eigenschaften gewonnen werden, so daß die Gesamtausbeute an Bis(aryloxi)fluorboran 91b vom Sublp.  $220^\circ\text{C}/\text{ÖV}$  4.23g = 49% betrug.

Formel :  $\text{C}_{36}\text{H}_{58}\text{BF}_2\text{O}$  (552.67)

Molmasse : 552 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ )

|            |       |       |
|------------|-------|-------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%]  |
| berechnet: | 78.24 | 10.58 |
| gefunden : | 78.24 | 10.88 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 7.24 (s, 2H, Aromaten-Protonen), 1.42 (s, 18H, ortho-tert.-Butylgruppen), 1.29 (s, 9H, para-tert.-Butylgruppe).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 14.7 ( $h\nu$  = 750 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 147.39 (ipso-Kohlenstoff), 144.65 (para-Kohlenstoff), 140.09 (ortho-Kohlenstoffe), 123.15 (meta-Kohlenstoffe), 35.96, 34.54 (quartäre Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen, Verhältnis 2:1), 32.18, 31.56 (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppen, Verhältnis 2:1).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 2960-2860, 1600, 1470, 1360, 1270, 1220, 1105, 875 und  $640\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (70eV,  $50^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                                               |
|-----|----------------|---------------------------------------------------------|
| 552 | 14             | $\text{M}^+$                                            |
| 537 | 2              | $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$                            |
| 261 | 32             | $[\text{2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol} - \text{H}]^+$    |
| 247 | 100            | $[\text{2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol} - \text{CH}_3]^+$ |

1.1.5. Versuch zur Darstellung von 2,4,6-Tri(tert.-

butyl)phenyloxi-difluorboran 90b

Aus 6.54g (24.9mmol) 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenol und 16.7ml (26.0mmol) einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung wurde in gewohnter Weise das entsprechende Lithiumphenolat dargestellt. Anschließend tropfte man eine Lösung von 6.10ml (7.10g = 49.5mmol) Bortrifluorid-Etherat in 10ml Hexan bei 80°C zu. Nach beendeter Zugabe wurde eine weitere Stunde unter Rückfluß gekocht, der Feststoff abgefrittet und die Lösung auf -25°C gekühlt, wobei 2.00g Feststoff anfielen. Da der abgefrittete Feststoff aufgrund seiner Masse nicht nur aus dem erwarteten LiBF<sub>4</sub> bestehen konnte, wurde er zweimal mit je 20ml siedendem Hexan extrahiert, die Filtrate vereinigt, das Solvens abkondensiert und der Rückstand der Kugelrohrdestillation unterworfen. Bei 220°C sublimierten 3.19g Produkt, die mit der zuvor erhaltenen Kristallfraktion identisch erkannt waren. Wie die Elementaranalyse und das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigten, kann es sich dabei aber nicht um das gewünschte Aryloxidifluorboran 90b handeln, sondern es wurde das bereits vorher dargestellte und charakterisierte Bis(aryloxi)fluorboran 91b vom Schmp. 237-240°C/Zers. erhalten.

|            |       |       |                             |
|------------|-------|-------|-----------------------------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%]  |                             |
| berechnet: | 69.69 | 9.42  | (für ArOBF <sub>2</sub> )   |
| berechnet: | 78.24 | 10.58 | (für (ArO) <sub>2</sub> BF) |
| gefunden : | 80.49 | 11.13 |                             |

<sup>1</sup>H-NMR(CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.24 (s, 2H, Aromatenprotonen), 1.42 (s, 18H, ortho-tert.-Butylprotonen), 1.28 (s, 9H, para-tert.-Butylprotonen).

### 1.1.6. Umsetzung von Bortrichlorid mit tertiären Lithium-alkoxiden

Die tertiären Lithiumalkoxide  $\text{LiOCR}_3$  wurden durch Umsetzung von n-Butyllithium mit Lösungen der entsprechenden Alkohole in Hexan oder Toluol dargestellt und zwei Stunden gekocht:

| R      | Menge[g] | n[mmol] | Menge n-BuLi[mmol] | Lösungsmittel |
|--------|----------|---------|--------------------|---------------|
| Ethyl  | 5.84     | 51.1    | 51.0               | Hexan         |
| Phenyl | 9.75     | 37.5    | 39.0               | Toluol        |

Die so erhaltenen Suspensionen wurden zu einem etwa 1.3-fachen Überschuß an Bortrichlorid in Hexan-Lösung, die auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlt war, langsam und unter spürbar exothermer Reaktion zugetropft. Die  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren der Mischungen wiesen aber stets mehrere Signale auf, die nicht dem gewünschten Produkt  $\text{R}_3\text{COBCl}_2$  zugeordnet werden konnten:

| R      | Menge $\text{BCl}_3$ [mmol] | $\delta^{11}\text{B}$  |
|--------|-----------------------------|------------------------|
| Ethyl  | 66.3                        | 30.9, 29.9, 21.6, 19.7 |
| Phenyl | 59.7                        | 29.6, 26.4, 9.5        |

Es war nicht möglich, die gewünschten Alkoxidichlorborane zu erhalten.

### 1.1.7. Umsetzung von Lithium-tri(ethyl)methanolat mit

#### Bortrifluorid-Etherat

Aus 3.62g (31.2mmol) Triethylcarbinol, gelöst in 25ml Hexan und 20.0ml (31.2mmol) n-Butyllithium-Lösung in Hexan wurde durch Kochen der Mischung unter Rückfluß bis zum Ende der Gasentwicklung eine Lösung des Lithium-Alkoxids dargestellt. Diese wurde langsam bei  $-25^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 12.0ml (13.8g = 97.2mmol) Bortrifluorid-Etherat in 20ml Hexan zugetropft. Nach dem Auftauen wurde die klare Lösung vier Stunden lang unter Rückfluß gekocht.

Ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum zeigte nur ein Signal bei  $\delta = 0.4$  (Hz = 190 Hz), dem Alkoxi-trifluoroborat entsprechend, das offensichtlich nicht zur Fluorid-Eliminierung neigt.

1.2.1. Darstellung von Chlor(9-fluorenyl)-[2,4,6-tri(tert.-butyl)phenyloxi]boran 97a

Zu einer Lösung von 3.62 g (21.7 mmol) zuvor im Vakuum entgastem Fluoren in etwa 50 ml Toluol wurden 15.0 ml einer 1.56 M n-Butyllithium/Hexan-Lösung (23.4 mmol) getropft und die Suspension anschließend bis zum Ende der Gasentwicklung unter Rückfluß gekocht. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 6.60 g (19.6 mmol) 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxi-dichlorboran, gelöst in 20 ml Hexan, langsam zugetropft. Dabei erwärmte sich die Mischung etwas. Anschließend wurde die orangegelbe Suspension 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Farbe immer mehr aufhellte. Der Niederschlag wurde abgefrittet, mehrmals mit heißem Toluol gewaschen und die Filtrate auf 50 ml eingeeengt. Bei  $-25^\circ\text{C}$  kristallisierte das Produkt aus, das abgefrittet, mit Pentan gewaschen und im ÖV getrocknet wurde. Ausbeute: 4.62 g (9.8 mmol = 50%) Chlorfluorenyl-[2,4,6-tri(tert.-butyl)phenyloxi]boran 97a vom Schmp.  $200-204^\circ\text{C}/\text{Zers.}$

Formel :  $\text{C}_{31}\text{H}_{38}\text{BClO}$  (472.91)

Molmasse: 472 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ ).

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
|------------|-------|------|-------|
| berechnet: | 78.73 | 8.10 | 7.50  |
| gefunden : | 76.08 | 8.29 | 7.04  |

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.93-7.24$  (m, 10H, Aromatenprotonen von Phenol und Fluoren), 4.34 (s, 1H, H-9 am Fluoren), 1.32 (s, 9H, para-tert.-Butylprotonen), 1.20 (s, 18H, ortho-ständige tert.-Butylgruppen), Verunreinigung bei 3.91 ( $\approx 1\text{H}$ ).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 41.3$  ( $h\nu = 690$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 149.12$  (ipso-Kohlenstoff der Phenylgruppe), 145.41, 143.17, 141.70, 138.72 (andere quartäre Aromatenkohlenstoffe), 126.55, 126.39, 126.23, 119.82 (restliche Aromatenkohlenstoffe der Fluorenyl-Gruppe), 122.81 (meta-Kohlenstoff der Phenylgruppe),  $\approx 46$  (Bor-gebundener Kohlenstoff), 35.44, 34.61 (quartäre Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen, Verhältnis etwa 2:1), 31.74, 31.55 (Methylkohlenstoffe der tert.-Butylgruppen, Verhältnis etwa 2:1).

IR (Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 2960-2840, 1590, 1475, 1445, 1420, 1390, 1360, 1320, 1195, 1145, 1105, 980, 875, 810, 775 und  $740\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (70eV,  $50^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                        |
|-----|----------------|----------------------------------|
| 472 | 42             | $[\text{M}]^+$                   |
| 457 | 6              | $[\text{M} - \text{CH}_3]^+$     |
| 436 | 34             | $[\text{M} - \text{HCl}]^+$      |
| 421 | 41             | $[421 - \text{CH}_3]^+$          |
| 416 | 100            | $[\text{M} - \text{Isobuten}]^+$ |
| 401 | 9              | $[416 - \text{CH}_3]^+$          |
| 360 | 30             | $[416 - \text{Isobuten}]^+$      |
| 291 | 13             |                                  |
| 228 | 27             |                                  |
| 165 | 62             | Fluorenyl-Kation                 |

### 1.2.2. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methyl-chlor-

#### [2,4,6-tri-(tert.-butyl)phenyloxi]boran 97b

Aus 7.74g (32.4mmol) Bis(trimethylsilyl)brommethan und 20.7ml (32.7mmol) 1.5M n-Butyllithium/Hexan-Lösung wurde bei -78°C in 100ml Ether  $\text{LiCH}(\text{SiMe}_3)_2$  erzeugt und durch dreistündiges Erhitzen auf 70°C im ÖV etherfrei gewonnen. Der erhaltene Feststoff wurde in 20ml Hexan suspendiert und mit einer Lösung von 6.51g (18.9mmol) 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxi-dichlorboran versetzt, wobei keine Anzeichen einer Reaktion zu beobachten waren. Anschließend wurde vier Stunden unter Rückfluß erhitzt, auf Raumtemperatur abgekühlt und durch Abfritten vom Feststoff abgetrennt. Das Filtrat zeigte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum als Haupt-signal  $\delta = 42.9$  und Verunreinigungen bei  $\delta = 32.7$  (Ausgangsmaterial) und 22.7. Daraufhin wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im ÖV destilliert. Bei 60°C ging als Vorlauf  $\text{ArOBCl}_2$  88b über, bei 180°C ging das Produkt als farbloses Öl über, das bei Kühlen auf -25°C kristallisierte. Ausbeute: 5.50g (11.8mmol = 62%) 97b vom Schmp. 167-170°C.

Formel :  $\text{C}_{25}\text{H}_{48}\text{BClOSi}_2$  (467.09)

Molmasse : 466 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{28}\text{Si}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ )

| Analyse :  | C[%]  | H[%]  | Cl[%] |
|------------|-------|-------|-------|
| berechnet: | 64.29 | 10.36 | 7.61  |
| gefunden : | 62.61 | 9.78  | 6.99  |

$^1\text{H}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.39$  (s, 2H, Aromatenprotonen), 1.47 (s, 18H, ortho-tert.-Butylprotonen), 1.29 (s, 9H, para-tert.-Butylprotonen), 0.78 (br. s, 1H, Proton am Bor-gebundenen Kohlenstoff), 0.30 (s, 18H, Trimethylsilylprotonen).

$^{11}\text{B}$ -NMR( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 42.9$  ( $h\nu = 790\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 150.50 (ipso-Kohlenstoff am Aromaten), 146.25 (para-Kohlenstoff), 139.53 (ortho-Kohlenstoffe), 123.50 (meta-Kohlenstoffe), 36.15 (quart. Kohlenstoffe der ortho-tert.-Butylgruppen), 32.78 (quart. Kohlenstoff der para-tert.-Butylgruppe), 19.31 ( $\text{BC}$ ), 3.32 (Trimethylsilyl-Kohlenstoffe).

*IR* (Nujol/Hostaflon): intensive Absorptionen bei 3030-2870, 1600, 1475-1250, 1035, 1005, 875-835 und  $770\text{cm}^{-1}$ .

*Massenspektrum* (70eV,  $50^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                      |
|-----|----------------|--------------------------------|
| 466 | 40             | $[\text{M}]^+$                 |
| 451 | 11             | $[\text{M} - \text{Methyl}]^+$ |
| 438 | 51             |                                |
| 423 | 30             |                                |
| 396 | 23             |                                |
| 380 | 25             |                                |
| 365 | 36             |                                |
| 364 | 40             |                                |
| 349 | 45             |                                |
| 291 | 43             |                                |
| 262 | 40             |                                |
| 247 | 100            |                                |

**1.2.3. Umsetzung von Dichloro-2,4,6-tri(tert.-butyl)phenyloxiboran  
88b mit 9-Trimethylsilylfluorenyl-Lithium**

12.50g (75.0mmol) Fluoren wurden in ca. 150ml Toluol gelöst und mit 50.0ml (78.0mmol) einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt und anschließend vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach beendeter Gasentwicklung wurde auf 0°C abgekühlt und mit 9.5ml (8.1g = 74.4mmol) Trimethylchlorsilan versetzt und nach beendeter Zugabe erneut unter Rückfluß gekocht. Dabei hellte sich die Suspension zunehmend auf. Nach sechsständigem Erhitzen wurde erneut abgekühlt und bei 0°C wurden weitere 50ml (78.0mmol) n-Butyllithium zugegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde weitere drei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde die rotorange Suspension in einen Tropftrichter pipettiert und unter Rühren zu einer Lösung von 25.0g (72.9mmol) Dichloro-2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxiboran in 100ml Hexan getropft. Anschließend wurde bei Raumtemperatur zwei Stunden lang gerührt. Doch weder dies noch Erhitzen der Suspension unter Rückfluß für 24 Stunden führten zu einer Umsetzung ( $\delta^{11}\text{B} = 31.5$ ).

**1.2.4. Umsetzung von Dichloro-2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxiboran  
88b mit Lithium-9,10-dihydroanthracen**

Zu einer Lösung von 4.12g (22.9mmol) 9,10-Dihydroanthracen in etwa 50ml Toluol wurden 15.0ml einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung bei Raumtemperatur zugetropft. Dabei wurde eine rege Gasentwicklung beobachtet, die beim anschließenden zweistündigen Kochen unter Rückfluß vervollständigt wurde. Die erhaltene Suspension wurde nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit einer Lösung von 8.60g (25.0mmol) 2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxi-dichlorboran versetzt. Es war keine Reaktion zu erkennen. Beim anschließenden Kochen un-

ter Rückfluß änderte die Mischung ihre Farbe von violett nach hellbraun. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Suspension wies danach nur ein Signal bei  $\delta = 20.0$  auf. Diese Verschiebung ist nicht mit dem gewünschten Produkt in Einklang zu bringen. Auf die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches wurde verzichtet.

*1.2.5. Umsetzung von Dichloro-2,4,6-Tri(tert.-butyl)phenyloxiboran 88b mit Tris(trimethylsilyl)methyl-Lithium*

3.50g (15.0mmol) Tris(trimethylsilyl)methan und 4.5ml = 3.50g (30.0mmol) N,N,N',N'-Tetramethylethyldiamin wurden in 20ml Hexan vorgelegt und mit 10ml einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung (15.6mmol) versetzt. Die Mischung färbte sich zunächst gelblich, bei zwölfstündigem Rühren bildete sich eine farblose Suspension. Diese wurde bei Raumtemperatur zu einer Lösung von 5.08g (14.8mmol) Dichloro-2,4,6-tri(tert.-butyl)phenyloxiboran getropft. Dabei war eine leichtes Erwärmen der Mischung zu beobachten. Das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Mischung zeigte als Hauptsignal jedoch  $\delta = 25$ . Auf die Aufarbeitung der Mischung wurde verzichtet.

*1.3.1. Darstellung von Bis(trimethylsilyl)methyl-dichlorboran 99*

15.0g (62.2mmol) Bis(trimethylsilyl)brommethan wurden in 100ml Ether gelöst und bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 42.0ml (62.2mmol) 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt. Die Mischung wurde im dynamischen Vakuum auf Raumtemperatur erwärmt und der farblose, feste Rückstand im Vakuum bei  $70^\circ\text{C}$  für drei Stunden getrocknet. Dann wurde er in Hexan aufgenommen und die Suspension innerhalb von zwei Stunden zu einer auf  $-78^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 8.5ml = 11.9g (101.6mmol) Bortrichlorid in 50ml Hexan getropft. Nach Auftauen

auf Raumtemperatur zeigte das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum neben überschüssigem Bortrichlorid ( $\delta = 47$ ) nur ein Signal bei  $\delta = 60$ . Der Feststoff wurde abgefrittet, gewaschen und getrocknet (Auswaage: 3.05g). Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der ölige Rückstand im ÖV destilliert. Bei 38-45°C gingen 8.14g (33.6mmol = 54%) des Alkyldichlorborans 99 über.

Formel :  $\text{C}_7\text{H}_{19}\text{BCl}_2\text{Si}_2$  (241.12)

Molmasse: 250 (kryoskopisch, in Cyclohexan).

|            |       |      |       |
|------------|-------|------|-------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
| berechnet: | 34.87 | 7.94 | 29.41 |
| gefunden : | 40.84 | 8.87 | 27.96 |

$^1\text{H}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 1.36$  (br. s, 1H, Proton am Bor-gebundenen Kohlenstoff), 0.07 (s, 18H, Trimethylsilyl-Protonen).

$^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 59.1$  ( $h\nu = 135\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 34.0$  (breit,  $\text{BCl}_2$ ), 1.60 (Methylkohlenstoffe).

$^{29}\text{Si}$ -NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = -5.66$ .

### 1.3.2. Darstellung von Fluorenyl-dichlorboran 100 und

#### Bis(fluorenyl)chlorboran 101

Zu einer Lösung von 22.51g (135.3mmol) Fluoren in 150ml Toluol wurden 90ml einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung (135.1mmol) zugetropft und die Mischung bis zum Ende der Gasentwicklung nach drei Stunden unter Rückfluß gekocht. Die orangefarbene Suspension wurde in acht Stunden zu einer Lösung von 20.0ml (27.80g = 237.0mmol) Bortrichlorid in Hexan, die auf -60°C gekühlt wurde, getropft. Die Mischung wurde danach in zwei Stunden auf Raumtemperatur erwärmt und anschließend drei Tage gerührt. Der gebildete Niederschlag wurde abgefrittet, gewaschen und getrocknet (Auswaage: 5.22g = 92%, berechnet auf LiCl). Das Filtrat wurde auf -25°C abgekühlt, wobei nach zwei Tagen 3.85g 101 (10.0mmol = 14.7%, bezogen auf Lithium-Fluoren) vom Schmp. 151-155°C in Form schöner, farbloser Kristalle anfielen. Anschließend wurde das Lösungsmittelgemisch im Vakuum abgezogen und der Rückstand über eine Feststoffbrücke destilliert. Bei 91°C-97°C/ÖV gingen 12.09g (48.1mmol = 36%) 100 als farbloses Öl über, das in der auf 0°C gekühlten Vorlage kristallisierte, Schmp. 43-45°C.

100:

Formel :  $C_{13}H_9BCl_2$  (246.93)

Molmasse: 246 (massenspektrometrisch,  $^{11}B$ ,  $^{35}Cl$ )

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
|------------|-------|------|-------|
| berechnet: | 63.23 | 3.67 | 28.71 |
| gefunden : | 69.89 | 5.54 | 27.09 |

$^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 7.68-7.00 (m, 8H, Aromaten-Protonen), 4.15 (s, 1H, H-9 am Fluorenyl-Rest), 0.07 (s, Schliffett).

$^{11}B$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 60.5 (h $\nu$  = 235 Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 142.22, 141.96 (quartäre Aromaten-Kohlenstoffe), 127.33, 127.16, 125.25, 120.34 (tertiäre Aromaten-Kohlenstoffe),  $\approx$  50 (breit,  $\text{BC}$ ).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3060-2850 (C-H-Valenzschwingung), 1475, 1445, 1355, 1220, 1165, 1060, 950, 940, 920, 760, 740, 730, 645, 630 und  $620\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (70eV,  $50^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                  |
|-----|----------------|----------------------------|
| 246 | 2.0            | $\text{M}^+$               |
| 209 | 6.0            | $(\text{M} - \text{Cl})^+$ |
| 165 | 91.0           | [Fluorenyl] $^+$           |
| 91  | 100.0          | [Tropylium] $^+$           |

101:

Formel :  $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{BCl}$  (376.70)

Molmasse: 376 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ )

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
|------------|-------|------|-------|
| berechnet: | 82.90 | 4.82 | 9.41  |
| gefunden : | 76.03 | 5.32 | 9.06  |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 8.35-7.64 (m, 16H, Fluorenyl-Protonen), 4.75 (s, 1H, exo-H-9 am Fluoren), 2.92 (s, 1H, endo-H-9 am Fluoren).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 70.0 ( $h\nu = 1140\text{ Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 144.41, 143.12 (quartäre Aryl-Kohlenstoffe), 127.16, 127.04, 125.50, 120.59 (tertiäre Aryl-Kohlenstoffe), 50.2 (breit,  $\text{BC}$ ).

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 3040-2850 (C-H-Valenzschwingung), 1600 (Aromatenschwingung), 1445 (B-Cl-Valenzschwingung), 965, 735, 665, 640, 555 und  $425\text{cm}^{-1}$ .

*Massenspektrum (70eV, 50°C):*

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                      |
|-----|----------------|--------------------------------|
| 376 | 0.5            | M <sup>+</sup>                 |
| 341 | 0.7            | (M - Cl) <sup>+</sup>          |
| 330 | 0.8            | Bis-Fluorenyl <sup>+</sup>     |
| 211 | 1.1            | (Fluorenyl - BC1) <sup>+</sup> |
| 200 | 16.0           | Chlorfluoren <sup>+</sup>      |
| 165 | 100.0          | [Fluorenyl] <sup>+</sup>       |
| 139 | 8.0            |                                |
| 126 | 20.0           |                                |
| 91  | 56.0           |                                |

*1.3.3. Versuch der Darstellung von Tris(trimethylsilyl)methyl-  
dichlorboran 103*

*Erzeugung von Tris(trimethylsilyl)methylolithium mit Methylolithium  
in THF:*

10.60g (45.6mmol) Tris(trimethylsilyl)methan wurden in 50ml THF gelöst und bei 0°C mit 50ml einer 5 proz. Lösung von Methylolithium in Ether (45.6mmol) versetzt. Anschließend wurde 20 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im dynamischen Vakuum entfernt, wobei ein farbloser Feststoff zurückblieb. Dieser wurde im ÖV bis zur Gewichtskonstanz getrocknet (Auswaage: 13.21g, berechnet auf LiC(SiMe<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = 55.5mmol = 122%) und anschließend in etwa 50ml Hexan suspendiert und zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 7.0ml = 9.7g (83.0mmol) Bortrichlorid zugetropft, wobei eine exotherme Reaktion ablief. Die Mischung wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Der Feststoff wurde abgefrittet, gewaschen und getrocknet (Auswaage : 2.01g = 104% LiCl). Die Lösung zeigte im <sup>11</sup>B-NMR Signale bei δ = 88, 83, 78, 73, 58, 42, 32 und 24 im Integrationsverhältnis 9:3:3:4:9:18:34:19. Es war nicht möglich, irgendeine der Komponenten durch Destillation rein zu erhalten.

*Darstellung von 1,1-[Bis(trimethylsilyl)-2,2-dimethyl-2-sila-propyl-3-dichlorboran 102:*

9.80g (40.5mmol) Tris(trimethylsilyl)methan und 16.2ml = 12.50g (106.3mmol) N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin wurden gemeinsam in 25ml Hexan vorgelegt und mit 26ml (40.5mmol) einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt. Die Mischung erwärmte sich dabei schwach und färbte sich gelb. Nach 15-stündigem Rühren bei Raumtemperatur hatte sich ein farbloser Niederschlag gebildet. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum verjagt, der Feststoff in 30ml Hexan suspendiert und langsam zu einer auf -78°C gekühlten Lösung von 9.0ml (12.5g = 106.7mmol) Bortrichlorid in 50ml Hexan getropft. Die Reaktion verlief dabei deutlich exotherm. Nach beendeter Zugabe wurde auf Raumtemperatur erwärmt und für zehn Stunden gerührt. Der Feststoff wurde abgefrittet, mit zweimal je 25ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Auswaage: 13.20g (48.1mmol berechnet auf  $\text{LiCl} \cdot 2\text{tmeda}$  = 119%). Das Filtrat zeigte im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum nur ein Signal bei  $\delta = 57.2$ . Das Lösungsmittel wurde abgezogen, der ölige Rückstand im dynamischen Vakuum sublimiert. Bei 80-90°C gingen 7.58g (23.4mmol = 60%) des Produkts über.

Formel :  $\text{C}_{10}\text{H}_{27}\text{BCl}_2\text{Si}_3$  (313.30)

Molmasse: 312 (massenspektrometrisch,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{35}\text{Cl}$ )

| Analyse :  | C[%]  | H[%] | Cl[%] |
|------------|-------|------|-------|
| berechnet: | 38.34 | 8.68 | 22.63 |
| gefunden : | 43.01 | 8.84 | 21.58 |

$^1\text{H-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta = 0.61$  (s, 2H, B-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe), 0.30 (s, 18H, Trimethylsilyl-Protonen), 0.26 (s, 6H, Dimethylsilyl-Protonen), 0.24 (s, 1H, Proton am tertiären Kohlenstoff).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta = 56.4$  ( $h\nu = 130$  Hz).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta = \approx 9$  (B-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe), 5.26 (tertiärer Kohlenstoff), 4.84 (Trimethylsilyl-Kohlenstoffe), 4.46 (Dimethylsilyl-Kohlenstoffe).

$^{29}\text{Si-NMR}(\text{C}_6\text{D}_6)$ :  $\delta = 0.44$  ,  $-0.06$ , (Verhältnis etwa 2:1), daneben Verunreinigung bei 24.9.

$\text{IR}(\text{Nujol/Hostaflon})$ : intensive Absorptionen bei 2960, 2900, 1455, 1375, 1300, 1260, 1080, 900-830 und  $675\text{cm}^{-1}$ .

Massenspektrum (70eV,  $50^\circ\text{C}$ ):

| m/e | Intensität [%] | Zuordnung                                    |
|-----|----------------|----------------------------------------------|
| 312 | 2              | $[\text{M}]^+$                               |
| 297 | 25             | $[\text{M} - \text{Methyl}]^+$               |
| 277 | 11             | $[\text{M} - \text{Cl}]^+$                   |
| 263 | 10             |                                              |
| 224 | 40             | $[\text{M} - \text{SiMe}_3 - \text{CH}_3]^+$ |
| 209 | 100            | $[224 - \text{Methyl}]^+$                    |
| 204 | 29             | $[\text{M} - \text{Me}_3\text{SiCl}]^+$      |
| 189 | 68             | $[204 - \text{Methyl}]^+$                    |
| 169 | 16             | $[204 - \text{Cl}]^+$                        |
| 129 | 9              |                                              |
| 93  | 15             |                                              |
| 73  | 20             |                                              |

#### 1.3.4. Darstellung von [Bis(trimethylsilyl)methyl]- chlor(triethylmethoxy)boran 106

2.0g (17.2mmol) Triethylcarbinol wurden in 20ml Hexan gelöst und mit 11.5ml (17.2mmol) einer 1.56M n-Butyllithium/Hexan-Lösung versetzt. Die Reaktion wurde durch einstündiges Kochen unter Rückfluß vervollständigt und die dabei entstandene klare Lösung nach Abkühlen auf Raumtemperatur in einen Tropftrichter umgefüllt und innerhalb einer Stunde zu einer Lösung von 4.00g (16.6mmol) Bis(trimethylsilyl)methyl-dichlorboran in 10ml Hexan gegeben. Dabei trübte sich die Lösung, was sich während des darauffolgenden zweistündigen Erhitzens unter Rückfluß verstärkte. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgefrittet (Auswaage: 0.99g = 140%, berechnet auf LiCl). Das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt und der Rückstand im Vakuum destilliert. Bei 150°C/ÖV gingen 2.85g (8.9mmol = 52%) des Produkts 106 als farblose Flüssigkeit über.

Formel :  $C_{14}H_{34}BClOSi_2$  (320.86)

|            |       |       |       |
|------------|-------|-------|-------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%]  | Cl[%] |
| berechnet: | 52.41 | 10.68 | 11.85 |
| gefunden : | 66.97 | 12.26 | 10.66 |

$^1H$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 1.75-1.58 (m, 6H,  $CH_2$ -Gruppen), 0.80-0.69 (m, 9H, Methylprotonen an der  $OC(Et)_3$ -Gruppe), 0.10 (s, 18H, Trimethylsilyl-Protonen). Das Proton am tertiären Kohlenstoff wird vermutlich aufgrund von Überlagerung nicht beobachtet.

$^{11}B$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 36.7 (h $\nu$  = 315 Hz).

$^{13}C$ -NMR ( $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 86.64 ( $OC$ ), 29.32 (Methylen-Kohlenstoffe der  $OC(Et)_3$ -Gruppe), 8.31 (Methylkohlenstoffe der  $OC(Et)_3$ -Gruppe),  $\approx$ 14.4 ( $BC$ ), 2.05 (Trimethylsilyl-Kohlenstoffe).

**1.4.1. Versuch zur Eliminierung von HCl aus 97a mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid**

3.95g (8.4mmol) 97a und 1.67g (9.1mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid wurden in 100ml Toluol gelöst und 20 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Mischung färbte sich dabei allmählich braun. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum war jedoch nur das Signal des Ausgangsmaterials 97a bei  $\delta = 42$  zu sehen. Daraufhin wurde die Mischung unter Rückfluß gekocht. Nach zehn Tagen war neben dem Signal von 97a ein zweites Signal bei  $\delta \approx 52$  zu erkennen. Nach weiteren zehn Tagen Erhitzen war sein Anteil im Produktgemisch auf etwa 50% des Bors angewachsen. Weiteres Erhitzen führte nicht zum Anwachsen des Signals bei tiefem Feld. Die Isolierung eines Reinstoffs durch Kristallisation aus Toluol oder Hexan oder Destillation im ÖV gelang nicht.

**1.4.2. Versuch zur Eliminierung von HCl aus 97b mit Natrium-bis(trimethylsilyl)amid**

Eine Mischung aus 1.18g (6.5mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid und 3.0g (6.4mmol) 97b in etwa 40ml Toluol wurde unter Rückfluß erhitzt. Nach drei Tagen war zusätzlich zum Signal des Ausgangsmaterials 97b bei  $\delta = 42$  ein Signal bei  $\delta \approx 54$  zu erkennen, dessen Anteil im Gemisch etwa 10% betrug. Nach weiteren sechs Tagen Erhitzen unter Rückfluß war der Anteil dieses Signals auf etwa 30% angewachsen, nach weiteren sechs Tagen betrug er 47%. Der Feststoff wurde abgefrittet, das Filtrat wurde im Vakuum eingeeengt, der Rückstand im ÖV destilliert. Bei 60°C ging eine Fraktion von 0.81g über, die gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum hauptsächlich aus dem Produkt ( $\delta = 52.3$ ) bestand. Es gelang aber nicht, einen Reinstoff zu isolieren.

**1.4.3. Versuch zur Eliminierung von HCl aus 97a mit  
tert.-Butyllithium**

2.95g (6.5mmol) 97a wurden in 20ml Toluol gelöst und bei -78°C tropfenweise mit 5.0ml (6.4mmol) einer 1.3M tert.-Butyllithium/Pentan-Lösung versetzt. Es bildete sich sofort ein zitronengelber Niederschlag. Nach Auftauen auf Raumtemperatur und Abkondensieren des Lösungsmittels unter Vakuum blieb ein gelber Feststoff zurück, der erneut in 20ml Toluol aufgeschlämmt und abgefrittet wurde. Nach Waschen mit 10ml Hexan und Trocknen im ÖV wurden 2.86g (6.0mmol = 93%) des Lithiumsalzes 113 erhalten.

Formel :  $C_{31}H_{37}BClLiO$  (478.84)

|            |       |      |
|------------|-------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] |
| berechnet: | 77.76 | 7.79 |
| gefunden : | 71.26 | 7.75 |

Sowohl die Filtrate als auch Suspensionen des gelben Feststoffs in Toluol und Chloroform enthielten kein NMR-spektroskopisch nachweisbares Bor. Der Feststoff wurde in 40ml Toluol suspendiert und acht Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die dabei entstandene gelb-orange Suspension zeigte im  $^{11}B$ -NMR-Spektrum ein Signal bei  $\delta = 54$  (h $\nu$  = 700Hz). Unlösliches wurde durch Abfritten abgetrennt und das Lösungsmittel im Vakuum abkondensiert. Das zurückbleibende orange-farbene Öl wurde in 10ml Chloroform aufgenommen und auf -25°C gekühlt. Nach drei Tagen fand Kristallisation statt. Der farblose Feststoff wurde durch Abpipettieren der Lösung isoliert, mit wenig auf -78°C gekühltem Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Ausbeute: 1.83g (3.7mmol = 57%) 114 vom Schmp. 153-159°C.

Formel :  $C_{31}H_{37}BO$  (436.45)

Molmasse: 436 (Massenspektrometrisch,  $^{11}B$ )

|            |       |      |
|------------|-------|------|
| Analyse :  | C[%]  | H[%] |
| berechnet: | 85.31 | 8.55 |
| gefunden : | 78.07 | 8.14 |

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.86\text{--}7.10$  (m, 10H, Aromaten-Protonen), 4.20 (s, 1H, H-9 am Fluoren), 1.38 und 1.24 (2s, je 9H, zwei tert.-Butylgruppen), 0.93 (s, 6H, Methylgruppen der angegriffenen ortho-tert.-Butylgruppe), 0.65 (breites s, 2H, Bor-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 53.0$  ( $h\frac{1}{2} = 710\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ : 147.52 ( $\text{OC}$  des Phenols), 145.22, 137.77, 135.56 (quartäre Aromatenkohlenstoffe des Phenols), 121.93, 119.85 (tertiäre Aromatenkohlenstoffe des Phenols), 144.50, 141.81 (quartäre Aromatenkohlenstoffe des Fluorens), 46.6 (breit,  $\text{BC}$  des Fluorens), 35.22, 34.70, (quartäre Kohlenstoffe der tert.-Butylgruppen), 31.64 (Methylkohlenstoffe einer tert.-Butylgruppe und quartäres Kohlenstoffatom der zersetzten tert.-Butylgruppe), 30.96 (Methylkohlenstoffe der zersetzten tert.-Butylgruppe), 30.21 (Methylkohlenstoffe der anderen intakten tert.-Butylgruppe), 29.4 (breit, Bor-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe).

*Massenspektrum* (70eV, 50°C):

| m/e   | Intensität [%] | Zuordnung           |
|-------|----------------|---------------------|
| 436   | 49             | Molekülion          |
| 421   | 55             | [M -Methyl] $^+$    |
| 281   | 10             |                     |
| 273   | 35             |                     |
| 210.5 | 17             | [M -Methyl] $^{2+}$ |
| 180   | 16             |                     |
| 165   | 100            | [Fluorenyl] $^+$    |

1.4.4. Versuch zur Eliminierung von HCl aus 97a mit Lithium-  
(tert.-butyl)trimethylsilylamid

Zu einer Lösung von 2.47g (5.2mmol) 97a in 20ml Toluol wurden bei Raumtemperatur 0.80g (5.3mmol) Lithium(tert.-butyl)trimethylsilylamid gegeben und bei Raumtemperatur acht Stunden gerührt. Es bildete sich ein gelber Feststoff, die Lösung enthielt gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kein 97a mehr. Der gelbe Feststoff wurde abgefrittet, in Toluol suspendiert und vier Stunden unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung färbte sich dabei orangerot und enthielt deutlich weniger Feststoff als zu Beginn des Erhitzens. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum fand sich nun ein Signal bei  $\delta = 52$ . Danach wurde Unlösliches abgefrittet, alles bei Raumtemperatur Flüchtige im Vakuum abkondensiert und der Rückstand in 15ml Chloroform aufgenommen und auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Nach einer Woche kristallisierte ein farbloser Feststoff, der abgefrittet, mit wenig Hexan gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde. Ausbeute: 1.19g (2.7mmol = 52%) 114 vom Schmp.  $156-160^\circ\text{C}$ . Die Identifizierung als Verbindung 114 gelang mit Hilfe der NMR-Spektren.

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 7.87-7.08$  (m, 10H, Aromatenprotonen von Fluoren und Phenol), 4.33 (s, 1H, H-9 am Fluoren), 1.40 und 1.27 (2s, je 9H, ortho- und para-tert.-Butylgruppe am Phenol), 0.96 (s, 6H, Methylprotonen der angegriffenen tert.-Butylgruppe), 0.68 (s, 2H, Bor-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe).

$^{11}\text{B-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta = 52.6$  ( $h\nu = 750\text{Hz}$ ).

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$ :  $\delta$  = 147.52 (OC des Phenols), 145.18, 137.74 und 135.53 (3s, ortho- und para-Kohlenstoffe des Phenols), 121.93 und 119.86 (2d, die beiden Methylkohlenstoffe des Phenols), 144.47, 141.77 (2s, quartäre Fluoren-Aromatenkohlenstoffe), 46.3 (breit, BC am Fluoren), 35.19, 34.70 (quartäre Kohlenstoffe der para- und ortho-tert.-Butylgruppen), 31.61 (Methylkohlenstoffe einer tert.-Butylgruppe und quartärer Kohlenstoff im Oxa-bora-cyclohexen), 30.21 (Methylkohlenstoffe der zweiten tert.-Butylgruppe), 30.83 (Methylgruppen am Oxa-bora-cyclohexen), 29.73 (breit, Bor-gebundene  $\text{CH}_2$ -Gruppe im Oxa-boracyclohexan).

#### 1.4.5. Versuch zur Eliminierung von $\text{HCl}$ aus 97a mit Tritylkalium

1.37g (2.9mmol) 97a, gelöst in 15ml Toluol, wurden unter Eiskühlung mit 15ml einer 0.23M Lösung von Tritylkalium in 1,2-Dimethoxyethan versetzt. Anschließend wurde die Mischung drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das nach dieser Zeit aufgenommene  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrum zeigte nur unumgesetztes 97a bei  $\delta$  =41. Auch achtstündiges Kochen unter Rückfluß erbrachte weder eine Änderung des  $^{11}\text{B-NMR}$ -Spektrums, noch eine Aufhellung der roten Farbe der Lösung.

**1.4.6. Versuch zur HCl-Eliminierung aus 106 mit Lithium-  
(tert.-butyl)trimethylsilylamid**

2.85g (8.9mmol) des Alkoxi-[bis(trimethylsilyl)methyl]chlorborans 106 und 1.51g (10.0mmol) Lithium-(tert.-butyl)trimethylsilylamid wurden in 15ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur gerührt. Nach eintägigem Rühren bei Raumtemperatur begann sich die gelbe Lösung leicht zu trüben. Im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum war neben dem Signal des Ausgangsmaterials 106 Signale geringer Intensität bei  $\delta = 45$  und  $\delta = 73$  zu erkennen (Anteil  $< 5\%$ ). Anschließend wurde die Mischung unter Rückfluß erhitzt. Nach drei Tagen wies das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum der Suspension Signale bei  $\delta = 80, 46, 36$ , und  $29$  im Integrationsverhältnis  $3:3:1:3$  auf. Der Feststoff wurde durch Abfritten abgetrennt, mit 5ml Hexan gewaschen und im ÖV getrocknet. Auswaage: 0.30g (berechnete Menge  $\text{LiCl}$ :  $0.38\text{g} = 8.9\text{mmol}$ ). Die Filtrate wurden auf ein Volumen von 10ml eingeengt und auf  $-25^\circ\text{C}$  gekühlt. Auch nach sieben Tagen war keine Kristallisation zu beobachten. Daraufhin wurde das Lösungsmittel abkondensiert. Bei der Kugelrohrdestillation des Rückstands bei  $150^\circ\text{C}$  gingen 1.00g eines farblosen Öls über, das gemäß  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum die gleiche Zusammensetzung besaß, wie sie vor der Destillation beobachtet worden war.

$^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 80.1$  ( $h\nu = 530\text{Hz}$ ) etwa 30%,  $45.6$  ( $h\nu = 400\text{Hz}$ ) etwa 30%,  $36.6$  etwa 10%,  $28.2$  ( $h\nu = 320\text{Hz}$ ) etwa 30%.

2.1. *Darstellungsversuch von Natrium-bis(fluorenyliden)borat 120b*

2.02g (5.4mmol) Bis(fluorenyl)chlorboran 101 wurden in 50ml Toluol gelöst und bei Raumtemperatur mit 2.11g (11.5mmol) Natrium-bis(trimethylsilyl)amid versetzt. Unter leicht exothermer Reaktion erfolgte intensive Rotfärbung der Lösung und Niederschlagsbildung. Nach zweistündigem Rühren bei Raumtemperatur war im  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum kein Signal mehr zu finden. Der rotorange Niederschlag wurde abgefrittet, mit 15ml Hexan gewaschen und getrocknet. Es wurden 2.06g eines extrem oxidationsempfindlichen Feststoffs erhalten, der sich ab  $110^\circ\text{C}$  zersetzte (berechnet "Natrium-bis(fluorenyliden)borat + Natriumchlorid", je 5.4mmol: 2.28g). Aufgrund der Unlöslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und der Selbstentzündlichkeit des Produkts waren keine NMR-Spektren und Analysendaten erhältlich. Auch nach Zusatz von Kronenether 18-K-6 und Tetra(n-butyl)ammoniumbromid wies die Lösung kein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Signal auf.

Massenspektrum (70eV,  $60^\circ\text{C}$ ):

| m/e  | Intensität [%] | Zuordnung                                                  |
|------|----------------|------------------------------------------------------------|
| 328  | 0.4            | Bis(fluoren)                                               |
| 217  | 1.8            | [Fluoren-B=C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>+</sup> |
| 180  | 9.1            |                                                            |
| 165  | 100            | Fluorenyl-Kation                                           |
| 152  | 7.3            |                                                            |
| 115  | 6.2            |                                                            |
| 82.5 | 6.8            | [Fluorenyl] <sup>++</sup>                                  |

IR (Nujol/Hostaflon): Intensive Absorptionen bei 2960-2860, 1710 (C=B=C-Bande, schwach), 1590, 1565, 1425, 1375, 1320 und  $730\text{cm}^{-1}$ .

### Experimentelles zu den Röntgenstrukturanalysen

Die zur Röntgenstrukturbestimmung verwendeten Einkristalle wurden unter Argon als Schutzgas in ausgeheizte Lindemann-Röhrchen abgefüllt, auf dem Nicolet R3-Vierkreis-Diffraktometer optisch justiert und nach dem  $\omega$ -scan-Verfahren vermessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte mit dem Programm Nicolet "SHELXTL PLUS" an einem MicroVAX II-Rechnersystem.

Die zur Charakterisierung der Verbindungen wichtigen Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1, 2, 6, 7, 8 und 9 bei den entsprechenden Kapiteln aufgeführt. Die kristallographischen Parameter und Meßgrößen finden sich in Tabelle 11. Die Ellipsoide in den abgebildeten ORTEP-Plots geben 30% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit wieder.

Einzelheiten zu den Strukturlösungen sowie der vollständige Satz von Bindungsparametern, Atomkoordinaten und die Liste der anisotropen Temperaturfaktoren sind bei Herrn Prof.Dr.H.Nöth am Institut für Anorganische Chemie der Universität München einzusehen.

Tab.11: Kristallographische Daten und Angaben zu den  
Datensammlungen

| Verbindung                                  | <u>15</u>                                                    | <u>114</u>                                      | <u>101</u>                                                   |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------|
| Summenformel                                | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> B <sub>3</sub> BN <sub>4</sub> | C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> B <sub>3</sub> BO | C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> B <sub>3</sub> BC <sub>1</sub> |
| Molmasse [g/mol]                            | 564.6                                                        | 436.5                                           | 376.7                                                        |
| Kristallgröße[mm]                           | 0.35x0.3x0.5                                                 | 0.3x0.5x0.35                                    | 0.3x0.3x0.5                                                  |
| Kristallsystem                              | monoklin                                                     | monoklin                                        | triklin                                                      |
| Raumgruppe:                                 | P2 <sub>1</sub> /n                                           | P2 <sub>1</sub> /n                              | P <sub>1</sub>                                               |
| Zelldaten:                                  |                                                              |                                                 |                                                              |
| a[pm]                                       | 1229.9(4)                                                    | 1583.0(0)                                       | 927.5(0)                                                     |
| b[pm]                                       | 1639.2(8)                                                    | 1049.7(0)                                       | 970.3(0)                                                     |
| c[pm]                                       | 1790.3(3)                                                    | 1695.3(0)                                       | 1288.0(0)                                                    |
| $\alpha$ [°]                                | 90                                                           | 90                                              | 90.790(0)                                                    |
| $\beta$ [°]                                 | 107.66(3)                                                    | 106.110(0)                                      | 108.150(0)                                                   |
| $\gamma$ [°]                                | 90                                                           | 90                                              | 96.490(0)                                                    |
| Zellvol. [10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ] | 3439(3)                                                      | 2706.414(0)                                     | 1092.932(0)                                                  |
| Z/EZ                                        | 4                                                            | 4                                               | 2                                                            |
| Dichte d <sub>r</sub> [mg/m <sup>3</sup> ]  | 1.090                                                        | 1.071                                           | 1.145                                                        |
| F(000)                                      | 1232                                                         | 944                                             | 392                                                          |
| $\mu$ (MoK) [cm <sup>-1</sup> ]             | 0.71069                                                      | 0.71069                                         | 0.71069                                                      |
| 2 $\theta$ -Bereich [°]                     | 2-45                                                         | 2-47                                            | 2-46                                                         |
| Reflexbreite [°]                            | 0.80                                                         | 1.20                                            | 1.20                                                         |
| Zahl der vermessenen<br>Reflexe             | 4882                                                         | 3935                                            | 5330                                                         |
| nach Mittelung symme-<br>trieunabhängig     | 4394                                                         | 3565                                            | 3147                                                         |
| R-Werte:                                    |                                                              |                                                 |                                                              |
| R                                           | 0.094                                                        | 0.092                                           | 0.070                                                        |
| R <sub>w</sub>                              | 0.124                                                        | 0.113                                           | 0.084                                                        |



## Literaturverzeichnis

1. M.Yoshifuji, I.Shima, N.Inamoto, K.Hirotsu, T.Higochi,  
J.Am.Chem.Soc. 103 (1987), 4587.
2. N.Wiberg, G.Wagner, G.Müller, Angew.Chem. 97 (1985), 220.
3. G.Becker, G.Gresser, W.Uhl, Z. Naturforsch. 36b (1981), 16.
- 4a. H.Nöth, S.Weber, Z. Naturforsch. 38b (1983), 1460.  
b. P.Paetzold, C.V.Plotho, G.Schmid, R.Boese, B.Schrader,  
D.Bougeard, U.Pfeiffer, R.Gleiter, W.Schaefer, Chem.Ber.  
117 (1984), 1089.
- 5a. B.Glaser, Diss., Univ.München, 1985.  
b. R.Boese, P.Paetzold, A.Tapper, Chem.Ber. 120 (1987), 1069.  
c. A.Berndt, Angew.Chem. 100 (1988), 959.  
d. P.Paetzold, et al, Angew. Chem., im Druck.
6. C.Euringer, Diss., Univ. München, (1988).
7. S.W.Helm, Diss., Univ. München, (1988).
8. E.Mayer, Diplomarbeit, Univ. München, (1986).
9. W.Kirmse, Angew.Chem. 73 (1961), 161.
10. R.Huisgen, R.Grashey, G.Sauer, in S.Patai: "The Chemistry of Alkenes", John Wiley & Sons (1968), 779.
11. R.Huisgen, R.Grashey, G.Sauer, in S.Patai: "The Chemistry of Alkenes", John Wiley & Sons (1968), 806.
12. A.Wassermann: "Diels-Alder-Reactions", American Elsevier Publ.Comp., New York, (1965), 4.
13. R.B.Woodward, R.Hoffmann, Angew.Chem. 81 (1969), 825.
14. P.D.Bartlett, K.Hummel, S.P.Elliott, R.A.Minus, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 2838.
15. R.Gompper, Angew.Chem. 81 (1969), 348.
16. Zu diesem Kapitel hat Frau Elke Holinski im Rahmen ihres Fortgeschrittenenpraktikums wesentlich beigetragen.

17. S.M.McElvain, D.Kundiger, Org.Synth.Coll. 3 (1964), 506.
- 18a. J.Ficini, C.Barbara, Bull.Soc.Chim.Fr. (1964), 871.  
b. J.Ficini, C.Barbara, Bull.Soc.Chim.Fr. (1965), 2787.
19. U.Wietelmann, Diss., Univ. München, (1986).
20. L.Brandsma: "Preparative Acetylenic Chemistry", 2<sup>nd</sup> Ed.  
Elsevier, Amsterdam (1988), 113.
21. S.Y.Delavarenne, H.G.Viehe, Chem.Ber. 103 (1970), 1209.
22. C.L.Dickinson, L.B.Melby, Org.Synth.Coll. 4 (1963), 276.
- 23a. B.Zeeh, Synthesis (1969), 65.  
b. I.Ugi: "Isonitrile Chemistry", Acad. Press, Inc.,  
New York, 1971.
24. M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh: "Spektroskopische Methoden in der  
Organischen Chemie", Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1984).
25. H.O.Kalinowski, S.Berger, S.Braun, <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie,  
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1984).
26. G.Becker, Z.Allg.Anorg.Chem. 423 (1976), 242.
27. B.Altmann, Diplomarbeit, Univ.München, (1987).
28. A.W.Johnson: "Ylid Chemistry", Academic Press, New York,  
(1966).
29. O.J.Scherer, N.Kuhn, Chem.Ber. 103 (1974), 2123.
30. L.Horner, H.Oediger, Lieb.Ann.Chem. 627 (1959), 142.
31. L.A.Pinck, G.E.Hilbert, J.Am.Chem.Soc. 69 (1947), 723.
32. E.Salzbrenner, Diplomarbeit, Univ.München, (1987).
33. I.Manners, P.Paetzold, Chem. Comm. (1988), 183.
34. Ch.Sreelatha, pers. Mitteilung.
35. Gmelin's Handbuch der Anorganischen Chemie 34 (9), 95.
36. H.Nöth, P.Otto, W.Storch, Chem.Ber. 119 (1986), 2517.

- 37a. A.Padwa: "1,3-Dipolar Cycloaddition Chemistry", Wiley-Interscience, New York, (1974), 26.
- b. E.M.Burgess, R.Benton, J.Org.Chem. 33 (1974), 3285.
- c. T.Saito, S.Motoki, J.Org.Chem. 42 (1977), 3922.
- 38a. E.Campaigne, W.Bradley Reid Jr., J.Am.Chem.Soc. 68, (1946), 770.
- b. M.Rabinowitz, I.Agranat, F.D.Bergmann, Tetrah.Lett. (1965), 1265.
- 39a. G.Kresze, W.Wucherpfennig, Angew. Chem. 79 (1967), 109.
- b. A.Michaelis, R.Herz, Ber.Dtsch.Chem.Ges. 23 (1890), 3480.
40. Bei der Durchführung der Versuche zu diesem Abschnitt hat Frau Christine Freiling im Rahmen ihres Fortgeschrittenen-Praktikums mitgearbeitet.
41. J.March: "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York, 1977.
- 42a. G.Mloston, Arbeitsbericht, Univ. München, (1986).
- b. J.Rapp, pers. Mitteilung.
43. M.Heuschmann, pers. Mitteilung.
44. K.-P.Hartmann, pers. Mitteilung.
- 45a. O.H.Wheeler, P.H.Gore, J.Am.Chem.Soc. 78 (1956), 3363.
- b. T.Kubota, M.Yamakawa, Z.Mori, Bull.Soc.Chem.Jap. 36 (1962), 1552.
46. C.Grundmann, R.Richter, J.Org.Chem. 32 (1968), 476.
47. H.Kwart, K.King, Chem.Rev. 68 (1968), 415.
48. G.Wittig, K.Niethammer, Chem.Ber. 93 (1960), 944.
49. A.S.Onishenko: "Diene Synthesis", Israel Program for Scientific Translations Ltd., Jerusalem (1964), 556.
- 50a. G.Wulfsberg, R.West, J.Am.Chem.Soc. 94 (1972), 6069.
- b. K.-H.Sünkel, pers. Mitteilung.

51. M.J.S.Gynane, D.H.Harris, M.F.Lappert, P.P.Power, P.Riviere, M.Riviere-Baudet, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1977), 2004.
52. T.Fjeldberg, A.Haaland, B.E.R.Schilling, M.F.Lappert, A.J.Thorne, J.Chem.Soc., Dalton Trans. (1986), 1551.
53. U.Strobl, Diplomarbeit, Univ. München, (1986).
54. Zu diesem Kapitel leistete Herr Bijan Arabschahi im Rahmen seines Fortgeschrittenen-Praktikums wesentliche Beiträge.
55. C.H.Rochester, in S.Patai: "The Chemistry of the Hydroxyl Group", Interscience Publishers, New York (1971).
56. J.M.McEwen, J.Am.Chem.Soc. 58 (1936), 1124.
57. Dieser Abschnitt wurde von Herrn Michael Grahnert im Rahmen seiner Zulassungsarbeit zum Staatsexamen bearbeitet.  
Experimentelle Einzelheiten sind dort nachzulesen.
58. B.Taeger, Diss. Univ. München, (1977).
59. H.Nöth, H.Vahrenkamp, B.Wrackmeyer, unveröffentlicht.
60. G.Burget, Diss. Univ. München, (1985).
61. R.L.Augustine: "Catalytic Hydrogenation", Marcel Dekker Inc., New York (1965).
62. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie 34 (9), Springer-Verlag, Berlin (1976), 56, 59-69.
63. H.Nöth und B.Wrackmeyer: "Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Boron Compounds", Vol.14 der Reihe: "NMR, Principles and Progress", Herausgeber: P.Diehl, E.Fluck und R.Kosfeld, Springer Verlag, Heidelberg (1978).
- 64a. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie 34 (9), Springer-Verlag, Berlin (1976), 113.
- b. Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie 34 (9), Springer-Verlag, Berlin (1976), 134.

- 65a. C.Eaborn, N.Retta, J.D.Smith, P.B.Hitchcock, J.Organom.Chem. 235 (1982), 265.
- b. E.Staude, F.Patat, in: "The Chemistry of the Ether Linkage", Interscience Publishers, London (1967), 53.
66. B.Glaser, Diplomarbeit, Univ. München, (1982).
67. G.Wagner, Diss., Univ. München, (1985).
68. Die Synthese dieser Verbindung wurde unabhängig von den hier ausgeführten Versuchen auch von Steven Harvey beschrieben: (S.Harvey, Diss., Univ. of Western Australia, 1988).
- 69a. M.A.Cook, C.Eaborn, A.E.Jukes, J.Organom.Chem. 24 (1970), 529.
- b. C.Eaborn, P.B.Hitchcock, J.D.Smith, A.C.Sullivan, J.Organom.Chem. 263 (1984), C23.
- 70a. H.Fußstetter, Diss., Univ. München, (1977).
- b. S.S.Al-Juaid, C.Eaborn, M.N.A.El-Kheli, P.B.Hitchcock, P.D.Lickiss, J.D.Smith, J.A.Zora, J.Chem.Soc. Dalton Trans.,
71. S.Johnson, Diss., Univ. of Massachusetts, (1988).
- 72a. P.Kölle, H.Nöth, Chem.Ber. 119 (1986), 313.
- b. H.Nöth, S.Weber, Z. Naturforsch. 38b (1983), 1460.
73. U.Wannagat, H.Niederprüm, Inorg.Synth. 8 (1966), 15.
74. D.R.Anton, R.H.Crabtree, Tetrah.Lett. 24 (1983), 2449.
75. E.Niecke, R.Rüger, Angew.Chem. 95 (1983), 154.
76. M.Groteklaes, P.Paetzold, Chem.Ber. 121 (1988), 809.
77. D.H.Champion, A.H.Cowley, Polyhedron 4 (1985), 1791.
78. M.F.Lappert, pers. Mitteilung.
79. P.W.Atkins: "Molecular Quantum Mechanics", Clarendon Press, Oxford, (1970).
80. R.Staudigl, Diss., Univ. München, (1981).
81. H.v.Hirsch, Chem.Ber. 100 (1967), 1289.
82. W.W.Moyer, C.S.Marvel, Org.Synth.Coll. 2 (1957), 602.

83. P.W.Rabideau, D.M.Wetzel, D.M.Young, J.Org.Chem. 49 (1984), 1544.
84. F.Götzfried, W.Beck, J.Organom.Chem. 191 (1980), 329.
85. Das Programm "MASPEC" wurde von Herrn Dipl.-Phys.  
Dr.F.Bachmann geschrieben.
86. Herstellerangabe der Fa.Merck-Schuchardt: 113-115°C.
87. J.J.Daly, J.Chem.Soc. (1961), 2801.
88. A.Brandl, Diss.,Univ.München (1987).
89. H.B.Kagan: "Organische Stereochemie", Georg Thieme Verlag,  
Stuttgart (1977).

## Lebenslauf

Name: Erwin Peter Mayer

Geburtsdatum: 22. April 1960

Geburtsort: München

Eltern: Georg Mayer  
Katharina Mayer, geb. Ziesler

Wohnort: Fasaneriestr.17  
8000 München 19

Schulausbildung: September 1966-Juli 1969: Besuch der  
Grundschule an der Waldmeisterstr.  
in München  
September 1969: Übertritt ans  
Rupprecht-Gymnasium in München  
Juni 1979: Abschluß durch Reifeprüfung  
am Rupprecht-Gymnasium

Wehrdienst: Juli 1979 bis September 1980:  
Grundwehrdienst

Studium: November 1980: Beginn des Chemiestu-  
diums an der Ludwig-Maximilians-  
Universität München  
Mai 1983: Diplomchemiker-Vorprüfung  
Juli 1985: Diplomchemiker-Hauptprüfung  
September 1985 bis April 1986:  
Diplomarbeit unter Anleitung von  
Professor Dr. H. Nöth  
  
Juli 1986 bis Dezember 1988:  
Anfertigung der Dissertation unter  
gleicher Anleitung

Berufstätigkeit: Seit Juli 1986: angestellt als  
wissenschaftliche Hilfskraft am  
Institut für Anorganische Chemie









